SÉRIE A, N° 999
N° D'ORDRE : 1023

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Sciences)

PAR

FRANÇOIS LALAU-KERALY

1re THÈSE

STRUCTURE DES POLYMÈRES DES PHTALATES DIALLYLIQUES PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

APPLICATIONS DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE A L'ÉTUDE DES HAUTS POLYMÈRES

Soutenues, le 27 avril 1962, devant la Commission d'Examen

Jury { M. CHAMPETIER — *Président.*
Mlle JOSIEN
M. MAGAT — *Examinateurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : LALAU-KERALY.

Prénoms : François, Xavier.

Date de la soutenance : 27 avril 1962.

Numéro d'ordre : Série A 999. N° 1023.

LALAU-KERALY (François). — Structure des polymères des phtalates diallyliques par spectrométrie infrarouge. — *Paris*, Imprimerie du Ministère de l'Air, 1964. In-8°, 58 p., 29 fig., 15 tabl.

(Th. Doct. Univ. Sc., Paris, 1963. Série A 999. N° 1023)

LALAU-KERALY (François). — Structure des polymères des phtalates diallyliques par spectrométrie infrarouge. — *Paris*, Imprimerie du Ministère de l'Air, 1964. In-8°, 58 p., 29 fig., 15 tabl.

(Th. Doct. Univ. Sc., Paris, 1963. Série A 999. N° 1023)

LALAU-KERALY (François). — Structure des polymères des phtalates diallyliques par spectrométrie infrarouge. — *Paris*, Imprimerie du Ministère de l'Air, 1964. In-8°, 58 p., 29 fig., 15 tabl.

(Th. Doct. Univ. Sc., Paris, 1963. Série A 999. N° 1023)

LALAU-KERALY (François). — Structure des polymères des phtalates diallyliques par spectrométrie infrarouge. — *Paris*, Imprimerie du Ministère de l'Air, 1964. In-8°, 58 p., 29 fig., 15 tabl.

(Th. Doct. Univ. Sc., Paris, 1963. Série A 999. N° 1023)

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : LALAU-KERALY.

Prénoms : François, Xavier.

Date de la soutenance : 27 avril 1962.

Numéro d'ordre : Série A 999. N° 1023.

LALAU-KERALY (François). — Structure des polymères des phtalates diallylïques par spectrométrie infrarouge. — Paris, Imprimerie du Ministère de l'Air, 1964. In-8°, 58 p., 29 fig., 15 tabl.

(Th. Doct. Univ. Sc., Paris, 1963. Série A 999. N° 1023)

LALAU-KERALY (François). — Structure des polymères des phtalates diallylïques par spectrométrie infrarouge. — Paris, Imprimerie du Ministère de l'Air, 1964. In-8°, 58 p., 29 fig., 15 tabl.

(Th. Doct. Univ. Sc., Paris, 1963. Série A 999. N° 1023)

LALAU-KERALY (François). — Structure des polymères des phtalates diallylïques par spectrométrie infrarouge. — Paris, Imprimerie du Ministère de l'Air, 1964. In-8°, 58 p., 29 fig., 15 tabl.

(Th. Doct. Univ. Sc., Paris, 1963. Série A 999. N° 1023)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538117_0028

Série A, n° 999
N° d'ordre : 1023

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Sciences)

PAR

François LALAU-KERALY

1re THÈSE

STRUCTURE DES POLYMÈRES DES PHTALATES DIALLYLIQUES PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

APPLICATIONS DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE A L'ÉTUDE DES HAUTS POLYMÈRES

Soutenues, le 27 avril 1962, devant la Commission d'Examen

Jury { M. CHAMPETIER — *Président.*
Mlle JOSIEN
M. MAGAT — *Examinateurs.*

STRUCTURE DES POLYMÈRES DES PHTALATES DIALLYLIQUES PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS :

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
DE BROGLIE ...	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.
WYART.....	T	Minéralogie et cristallog.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie vég. (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du globe.
M^lle^ COUSIN ...	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.
GAUTHERET ...	T	Biologie vég. (P.C.B.).
LUCAS R.	T	Recherches physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND.....	T	Physique enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER.....	T	Mécanique exp. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC ...	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
M^lle^ CAUCHOIS .	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du globe.
L'HÉRITIER ...	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET.....	T	Radio-électricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER ...	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et struct.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES ..	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et cristallog.
J.-P. MATHIEU .	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER.....	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD.....	T	Aviation (techn. aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
NORMANT.....	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appl.
KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD....	T	Botanique.
M^lle^ LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS ...	T	Anatomie et histologie comp.
EHRESMANN ...	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD ...	T	Géographie phys. et géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Tech. mathém. de la phys.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN ...	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratig.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
M^me^ TONNELAT.	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique gén.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
M^me^ CHAIX	T	Chimie biologique.
M^me^ HUREL-PY.		Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
M^me^ DUBREIL .	T	Mathém. (agrégation).
M^me^ LELONG ..	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE.....	T	Physique électricité.
DUBOIS J. E. ..	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ ..	T	Chimie physique.
BROSSEL.....	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie vég. (B.M.P.V.).

Castaing	T	Physique (Orsay).
Curien	T	Minéral. et cristallog.
Moyse	T	Physiologie vég. (Orsay).
Noirot	T	Évolution des êtres org.
Pannetier	T	Chimie générale (Orsay).
Possompes	T	Zoologie.
Pullmann.....	T	Chimie théorique.
Teillac	T	Physique nucl. et radio-activité.
Tonnelat	T	Biologie physico-chim.
Ville	T	Économétrie.
Willemart ...	T	Chimie (P.C.B.).
Dode	T	Chimie (Orsay).
Freymann	T	Recherches physiques.
Guinochet ...	T	Biol. vég. (S.P.C.N.) (Orsay).
Rollet	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle Josien ...	T	Chimie (S.P.C.N.).
Chevalley ...	T	Géométrie algéb. et théorie des groupes.
Arnoult	T	Électronique (Orsay).
Chapelle	T	Physique (Orsay).
Delange	T	Mathématiques (Orsay).
Deny	T	Mathématiques gén. (Orsay).
Germain	T	Mécan. théor. des fluides.
Lucas G.	T	Géologie.
Allard	T	Chimie physique.
Berthelot ...	T	Phys. fondamentale des hautes énergies (Orsay).
Bricart	T	Météorologie et phys. de l'atmosphère.
Mme Albe-Fessard	T	Psychophysiologie.
Friedel	T	Physique des solides (Orsay).
M. Julia		Études des moléculaires naturelles complexes.
Lender	T	Biol. anim. (S.P.C.N.) (Orsay).
Magat		Physico-chimie des radio-éléments.
Mlle Quintin ..	T	Électrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit.....	T	Physiol. anim. (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haissinsky ...	T	Radiochimie.
Lemée	T	Phys. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).
Guérin	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
Chatelet M. ..	T	Chimie (P.C.B.).
Jean	T	Physique nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.).
Michel L.		Phys. théor. des hautes énerg. (Orsay).
Bergerard ...	T	Zoologie (Orsay).
Bertein	T	Électronique (Orsay).
Bouissières ..		Chimie des radio-éléments (Orsay).
Mme Couture..	T	Thermodynamique et méc. physique.
Ellenberger..	T	Géologie appl. sur le terrain.
Franc		Biol. animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski ...		Physiologie générale.
Acher		Chimie biol. (Orsay).
Baudoin		Biologie animale (P.C.B.).
Beaumont.....		Biologie animale (S.P.C.N.).
Blamont	T	Géophysique ionosphère.
Bourreau		Botanique.
Curie D.		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga.		Géologie.
Fréon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des probabilités.
Cailleux		Géologie (S.P.C.N.).
Magnan.....	T	Physique (S.P.C.N.).
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appl. à la chim. théor. et à la phys. nucléaire.
Mlle Fourcroy.		Biol. végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet-Bruhat	T	Méc. anal. et méc. céleste.
Mlle Veil.....		Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck....	T	Méc. phys. et expérim.
Lacombe	T	Métallur. des métaux nucl.
Brochard	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur.....	T	Math. (M.P.C.) (Orsay).
Mazet	T	Mécanique gén. (Orsay).
Caire		Géographie phys. et géol. dynamique.
Comolet	T	Mécanique des fluides.
Coraboeuf ...		Physiologie animale.
Delloue		Physique de l'exosphère.
Gorenflot ...		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale (P.C.B.).
Jullien J.		Chimie (P.C.B.).
Malgrange ...	T	Tech. math. de la phys.
Olivier		Antropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre ..		Physique (E.N.S.) (Orsay).
Chevaugeon ..	T	Botanique (Orsay).
Kahane.....	T	Mathématiques (Orsay).
Samuel	T	Math. (F.N.S.) féminines.
Kourganoff ..	T	Astronomie (Orsay).
Thiry	T	Mécanique céleste.

Secrétaire général ..... R. Poullain

A mon Père,

qui m'a précédé et orienté
dans la voie de la recherche.

TABLE DES MATIÈRES

PAGES

Introduction 1

PREMIÈRE PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre Premier. — **Dispositif pour la préparation des monomères et de leurs polymères** 5

Préparation des monomères 5
Préparation des polymères 5
Extraction du monomère des polymères 7

Chapitre II. — **Spectres infrarouges des monomères et de leurs polymères** ... 9

Description sommaire de l'appareil 9
Préparation des échantillons 11

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Chapitre Premier. — **Caractérisation pondérale des polymères** 15

Chapitre II. — **Spectres des monomères et de leurs polymères** 24

Bandes caractéristiques des esters phtaliques 24
Bandes caractéristiques du groupement allylique 29

Chapitre III. — **Dosage des doubles liaisons** 33

Choix d'une longueur d'onde pour le dosage 33
Justification de la méthode de dosage infrarouge 35
Résultats expérimentaux 38

TROISIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

PAGES

Chapitre unique 47

Courbes de conversion 47
Insaturation résiduelle 49

Conclusion 54

Bibliographie 55

INTRODUCTION

Industrie d'avant-garde aux besoins immensément variés, l'aéronautique est normalement orientée vers la recherche de matériaux nouveaux de toute sorte.

Depuis l'apparition des résines plastiques transparentes, de nombreux problèmes se sont posés pour obtenir, en même temps que la légèreté, des qualités optiques meilleures et une résistance au fluage de plus en plus grande. Ce sont ces qualités qui se trouvent nettement améliorées dans les dérivés diallyliques.

Cependant, l'étude de ces polymères a, jusqu'à présent, reçu moins de développement que celle des composés vinyliques. Ceci provient, d'une part, de ce que les dérivés allyliques polymérisent avec beaucoup de difficultés en donnant des produits de bas poids moléculaires, d'autre part, la nature même des monomères comprenant deux doubles liaisons conduit à la formation de polymères réticulés, tridimensionnels, dont l'étude est d'autant plus difficile que les moyens d'investigation sont limités du fait de leur infusibilité et de leur insolubilité.

Pour examiner la structure de ces polymères, les méthodes telles que la diffraction électronique ou les rayons X ne sont d'aucun secours, ces corps étant amorphes.

Les résultats acquis ces dernières années par la spectrophotométrie infrarouge dans le domaine de l'identification qualitative des polymères suggèrent qu'il est possible d'utiliser cette méthode pour étudier la structure moléculaire des polymères réticulés, et, ainsi, de prolonger les travaux effectués précédemment, à l'aide d'autres moyens physico-chimiques, sur les polymères solubles.

C'est cette dernière technique qui a été utilisée pour étudier la structure des polymères des trois diesters allyliques des acides phtaliques.

C'est à W. Simpson [1], [2], [3], [4] que l'on doit les principaux travaux sur les phtalates diallyliques. Dans l'étude chimique de la réaction de polymérisation de l'orthophtalate diallylique [1] il a montré, en particulier, que les taux de conversion, c'est-à-dire la quantité totale de polymère formé par rapport au monomère initial, croît rapidement jusqu'à une valeur stationnaire appelée taux de conversion limite ou niveau final de polymérisation.

Le passage de l'état de solution visqueuse à l'état de solide, observé au cours de la polymérisation, est habituellement appelé point de gel; il se produit pour les trois phtalates diallyliques aux environs de 25 % et détermine deux catégories de polymères :

1° le polymère β qui se forme au premier stade de la polymérisation. Il est soluble dans son monomère, l'acétone, le dichloréthylène; mais il est insoluble dans l'alcool méthylique ou éthylique. On l'obtient par précipitation dans le méthanol;

2° le polymère γ, qui est obtenu dans la phase gel de la polymérisation, correspond au polymère réticulé infusible. On l'obtient en extrayant d'un gel le phtalate monomère.

En collaboration avec T. Holt et R. J. Zetie, Simpson a mis en évidence, par une étude chimique des polymères solubles, la formation de nombreuses structures cycliques dans les polymères des dérivés allyliques et plus particulièrement dans le cas de la polymérisation de l'orthophtalate diallylique; cependant, la condition de solubilité des polymères étudiés a limité l'étude aux polymères ayant des taux de conversion inférieurs à 25 %.

Haward [5], à l'aide d'un modèle statistique simple, a pu calculer que la probabilité de réaction intramoléculaire dans l'orthophtalate diallylique est théoriquement de 31 %, valeur qui, selon Haward lui-même, est en bon accord avec celle de 41 % trouvée par Simpson en raison de l'imperfection du modèle proposé.

Une étude plus récente de la polymérisation de l'orthophtalate diallylique a été faite par R. A. Spurr, B. M. Hanking et J. W. Rowen [6], cette étude est basée sur un dosage de l'insaturation relative de l'ensemble monomère-polymère au cours de la polymérisation. Ce dosage est analogue à celui décrit dans ce mémoire, mais ne tient pas compte de la non-saturation du polymère et de sa structure propre, le travail de ces auteurs étant une étude cinétique de la postgélification.

Si j'ai pu entreprendre et mener à bien cette thèse, c'est principalement grâce aux ouvrages fondamentaux et aux conseils de M. J. Lecomte, Membre de l'Institut. Je ne saurais dire assez combien je lui suis reconnaissant, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Cette étude a été effectuée à l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques. Aussi, je ne saurais oublier ce que je dois à M. Maurice Roy, Membre de l'Institut, Directeur de l'Office, à M. Robert Legendre, Directeur Technique, et à M. Marcel Mathieu, Directeur Scientifique de la Division des Matériaux, qui ont autorisé, suivi et encouragé ce travail.

Qu'il me soit permis d'exprimer mes remerciements respectueux à M. le Professeur G. Champetier, Membre de l'Institut, qui a accepté de suivre ces recherches et dont les avis éclairés m'ont été souvent précieux, à M^lle M. L. Josien, à M. M. Magat, Professeurs à la Faculté des Sciences, qui m'ont aussi maintes fois aidé de leurs conseils et ont bien voulu s'intéresser à mes résultats.

Mes remerciements vont enfin à tous ceux qui m'ont aidé au cours de cette thèse et, en particulier, à mon ami P. Schneebeli, qui fut pour moi un conseiller avisé.

PREMIÈRE PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre Premier

DISPOSITIF POUR LA PRÉPARATION DES MONOMÈRES ET DE LEURS POLYMÈRES

PRÉPARATION DES MONOMÈRES

Seul l'orthophtalate diallylique a été préparé au laboratoire, par synthèse à partir de l'anhydride phtalique et de l'alcool allylique. Le produit obtenu par cette synthèse, après lavage à la soude et distillation sous vide a été redistillé dans un appareil à colonne à reflux constant. La température de distillation était de 113° sous 0,3 mm de mercure.

L'isophtalate et le téréphtalate diallylique ont été fournis par la S.P.C.I. Ces deux produits ont été redistillés aux températures et pressions suivantes : isophtalate diallylique : 124° sous 0,4 mm et téréphtalate diallylique : 119° sous 0,4 mm.

PRÉPARATION DES POLYMÈRES

La polymérisation a été effectuée dans des ampoules scellées sous faible pression d'azote.

Préparation des ampoules scellées.

Deux méthodes de préparation des échantillons ont été utilisées, suivant l'initiateur de polymérisation employé.

Pour une initiation par le peroxyde de benzoyle, le monomère a été distillé dans les ampoules à l'aide de l'appareil présenté sur la *figure* 1. Cet appareil a été réalisé pour éviter tout contact du monomère avec l'oxygène de l'air. On ne peut le considérer comme appareil de fractionnement, mais comme appareil de remplissage.

Il comprend essentiellement un ballon à deux tubulures dont l'une est reliée à une source d'azote et l'autre, plus large, supporte la colonne à distiller proprement dite.

Cette colonne est composée de boules reliées entre elles par des orifices assez larges pour éviter les pertes de charges.

L'ensemble est entouré d'une jaquette dans laquelle on a fait le vide pour éviter les échanges de températures avec l'extérieur.

Le sommet de cette colonne est relié à la tête de colonne par l'intermédiaire d'un tube coudé permettant d'éviter l'entraînement mécanique des gouttelettes de liquide.

La tête de colonne est réfrigérée par une circulation d'eau et comporte, de plus, un orifice permettant de faire le vide dans l'appareil.

Un thermomètre, fixé à la partie inférieure de la tête de colonne, permet de noter la température au cours de la distillation et de contrôler ainsi la régularité du remplissage des ampoules.

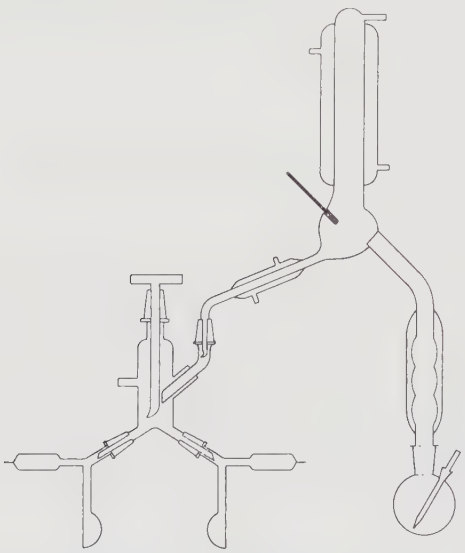


Fig. 1

Sous ce thermomètre se situe une tubulure, réfrigérée également, permettant l'évacuation du phtalate diallylique distillé vers un séparateur de fractions en communication avec la pompe à vide. Ce séparateur permet de recueillir dans un système de réservoirs calibrés des volumes connus de diesters.

Les réservoirs sont eux-mêmes reliés à des ampoules contenant une certaine quantité de peroxyde de benzoyle.

Lorsque le réservoir est rempli, on fait tourner l'ensemble ampoule-réservoir autour du rodage, ce qui permet au réservoir de se vider dans l'ampoule qui est ensuite scellée, l'appareil étant toujours sous vide.

Le séparateur est équipé de trois réservoirs calibrés et d'un petit ballon permettant de recueillir la tête de distillation.

Dans le cas de l'emploi d'initiateurs liquides comme le perbenzoate de butyle tertiaire qui bout dans l'intervalle de températures 75-77° C sous 2 mm, ou le peroxyde de dibutyle tertiaire qui bout à 111° C sous 760 mm de mercure, il est impossible d'utiliser le même appareil de remplissage. Le monomère, après distillation est alors pesé et mélangé en proportions connues avec l'initiateur. Le mélange est ensuite introduit dans

des ampoules scellées qui sont refroidies à température assez basse pour permettre le scellement des ampoules sous faible pression d'azote sans occasionner de départ d'initiateur.

Polymérisation.

Les ampoules scellées contenant des quantités de monomère et d'initiateur connues sont ensuite introduites dans un thermostat où l'on effectue la polymérisation à la température voulue.

Cet appareil comprend un grand bac contenant de l'huile de paraffine chauffée par des résistances électriques. Il est muni d'un système de régulation par thermomètre

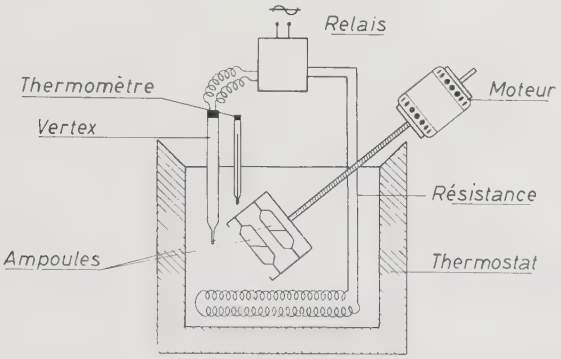


Fig. 2

à contact. Pour les températures de polymérisation supérieures à 120° C, le liquide employé était une huile à base de silicone.

Les ampoules scellées sont fixées sur un équipage mobile dont l'axe de rotation fait un angle de 45° avec la normale. Un moteur entraîne cet équipage par l'intermédiaire d'un réducteur de vitesse (*fig.* 2). Ce système présente l'avantage de permettre une agitation constante du phtalate situé dans les ampoules, favorisant ainsi les échanges thermiques et un brassage régulier du bain d'huile.

EXTRACTION DU MONOMÈRE DES POLYMÈRES

Après polymérisation, on a vu qu'on se trouvait en présence de deux sortes de polymères suivant que le taux de conversion était inférieur ou supérieur au point de gel.

Dans le cas de polymères β, on se trouve en présence d'un liquide plus ou moins visqueux comprenant le polymère en solution dans le monomère. Pour effectuer la séparation de ces deux phases on casse les ampoules au-dessus d'un bécher contenant une grande quantité d'alcool méthylique. Le monomère reste dissous dans l'alcool tandis que le polymère précipite au fond du bécher. Après de nombreux lavages, il se présente

sous forme d'une fine poudre blanche que l'on peut filtrer sur creuset en verre fritté et peser après évaporation sous vide, ce qui donne les taux de conversion.

Lorsqu'on se trouve au point de gel ou dans le voisinage immédiat du point de gel, les polymères ne se présentent plus sous forme de liquides visqueux et le lavage des polymères, pour en extraire le monomère, est beaucoup plus délicat. Il faut alors écraser chaque morceau de polymère dans l'alcool méthylique jusqu'à ce qu'on obtienne, comme précédemment, une poudre blanche que l'on peut également filtrer puis peser après séchage.

Pour les polymères ayant nettement dépassé le point de gel et qui se présentent sous forme de solides durs, on a employé un tout autre moyen : après avoir limé le polymère de façon à en obtenir une fine poudre, on place cette poudre dans un creuset en verre fritté. Ce creuset est lui-même placé dans le panier extracteur du Kumagawa dont le liquide extracteur est l'alcool méthylique. Au bout d'une centaine d'heures de fonctionnement, après séchage par évaporation sous vide, on pèse pour obtenir le taux de conversion, l'extraction ayant été menée jusqu'au poids constant du polymère.

Chapitre II

SPECTRES INFRAROUGES DES MONOMÈRES ET DE LEURS POLYMÈRES

Les spectres infrarouges ont été effectués sur un appareil de spectrophotométrie construit par la maison Belin, sous licence O.N.E.R.A.

DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'APPAREIL

L'appareil, dont le principe a été conçu par K. Luft [7], [8], [9], est un instrument à double faisceau dont la source de rayonnement est un filament de Nernst. Le système photométrique permet de recevoir, sur la fente d'entrée de l'appareil, alternativement le faisceau de mesure et le faisceau de comparaison. La *figure* 3 montre le schéma optique de l'appareil.

Le crayon de Nernst est situé en (1) en position verticale, le système photométrique comprend : deux petits miroirs plans de renvoi (2, 7), deux miroirs sphériques (4 et 5) et deux miroirs plans tournants. Ce système permet d'envoyer alternativement, de façon absolument symétrique, le faisceau lumineux de mesure où est située la substance à analyser (côté gauche) et le faisceau lumineux de comparaison (côté droit) sur la fente d'entrée du système dispersif préliminaire.

Ce système dispersif préliminaire comprend : la fente d'entrée fixe (9), le petit prisme de sel gemme de 30°, qui tourne en synchronisme avec le miroir de Littrow, et les deux miroirs (10 et 11).

A la sortie du système dispersif préliminaire, le faisceau est dirigé sur le système dispersif principal qui comprend : la fente d'entrée (13), un petit miroir plan de renvoi (14), les miroirs sphériques (15 et 16), le grand prisme de sel gemme de 60° (17), le miroir de Littrow (18) et la fente de sortie (19).

Le faisceau est ensuite dirigé sur le récepteur pneumatique (20). Ce récepteur fonctionne comme un condensateur dont la capacité varie par déformation d'une de ses parois. Cette déformation est due à l'échauffement d'un gaz compris entre la membrane réceptrice et la membrane de mesure du condensateur.

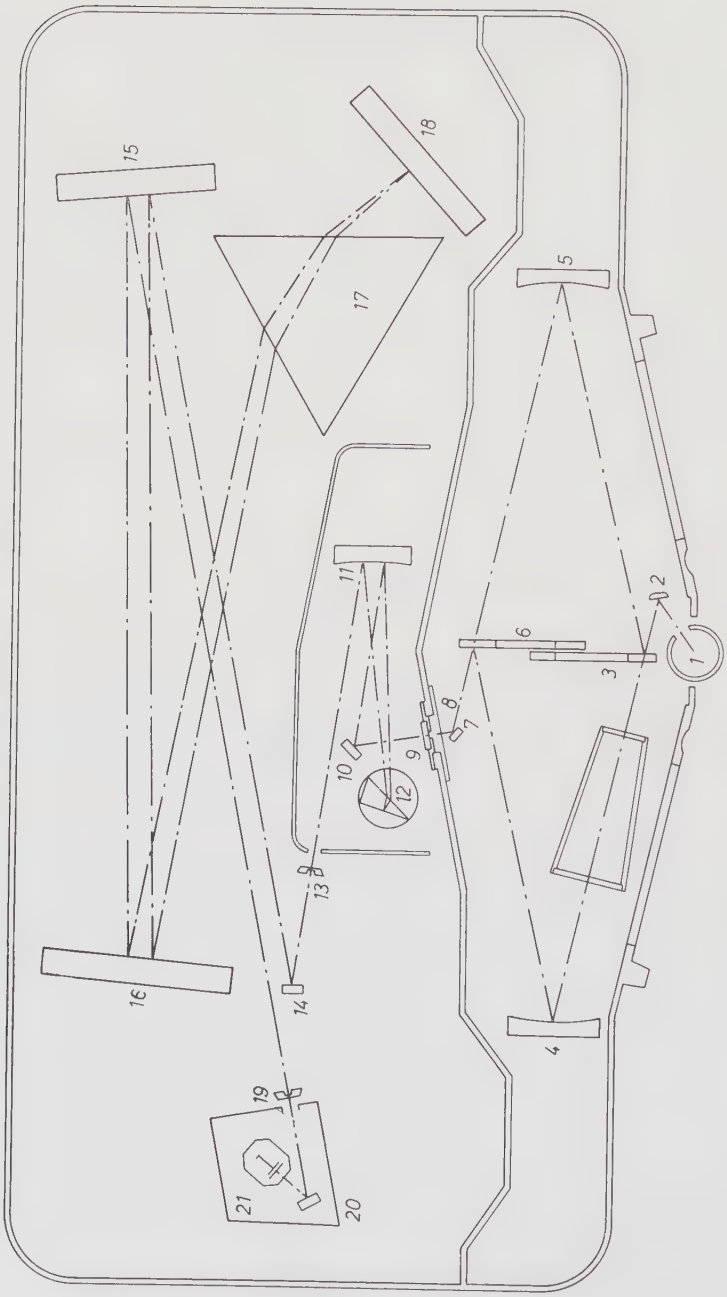


Fig. 3

Les variations de capacité produites par les variations de pression sont transformées en signaux électriques qui, après amplification, sont comparées et reproduisent, sur un enregistreur électromécanique, les variations d'absorption de la substance à analyser en fonction de la longueur d'onde.

Dans la partie optique de l'appareil, le système d'ouvertures des fentes est à variation automatique permettant d'obtenir un pouvoir de résolution constant, ce qui présente une différence importante avec les appareils à énergie constante, dont le pouvoir de résolution peut varier de façon imprévisible en raison d'absorptions accidentelles à l'intérieur de l'appareil.

Une boîte à trois vitesses permet d'effectuer les spectres de 2,5 à 15 μ en des temps variables. Pratiquement, on utilise la vitesse n° 3 qui donne la totalité du spectre en une demi-heure.

Les spectres obtenus donnent la transmission du corps en fonction linéaire du logarithme de la longueur d'onde.

Le faisceau dans lequel se trouve l'échantillon à analyser, ainsi que le faisceau de comparaison ont une section rectangulaire de 46 $\times$ 24 mm, un dispositif optique permet de réduire ces faisceaux pour utiliser des échantillons de la dimension d'une pastille de 12 mm de diamètre.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

On a vu que suivant l'état de la polymérisation on se trouve en présence de liquides plus ou moins visqueux ou de solides.

D'autre part, les polymères dont on a extrait le monomère ou ceux qui ont été obtenus par précipitation se présentent sous forme de poudres.

Il faudra donc recourir à des méthodes différentes pour l'examen à l'infrarouge des différents échantillons, suivant qu'on se trouve dans l'un ou l'autre cas.

Dans le premier cas, pour effectuer les spectres, on a placé une goutte de substance entre deux lames de chlorure de sodium de 5 mm d'épaisseur. Une cale de 1/100 de millimètre en étain permet d'avoir une épaisseur constante en empêchant le liquide de s'écouler.

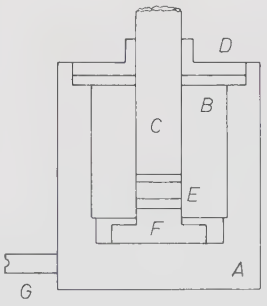


Fig. 4. — Presse

A : corps de la presse;
B : cylindre; C : piston;
D : couvercle étanche;
E et F : disques poli optique;
G : orifice pour vide

Dans le cas des poudres, on a eu recours à la technique des pastilles au bromure de potassium [10], [11]. On pèse une quantité d'environ 3 mg de polymère que l'on mélange à 400 mg de bromure de potassium; le tout est broyé à l'aide d'un vibreur magnétique de façon à obtenir un mélange complet des poudres en même temps que des grains ayant un diamètre d'environ 7 μ. Le mélange est ensuite pesé et on en introduit exactement 400 mg dans un moule à pastiller (*fig.* 4).

En appliquant une pression de 7 t/cm², on obtient après démoulage une pastille transparente qui, placée dans l'appareil infrarouge muni du dispositif de réduction du faisceau, donne le spectre du polymère solide. Une seconde pastille, mais ne contenant que du bromure de potassium, sert de compensation dans le faisceau de référence.

Les concentrations de polymères employés sont telles que les spectres obtenus par pastillage des solides sont comparables, au point de vue intensité des bandes, à ceux obtenus dans le cas des liquides.

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Chapitre Premier

CARACTÉRISATION PONDÉRALE DES POLYMÈRES

Il est possible de caractériser les polymères à l'aide de courbes donnant le taux de conversion en fonction du temps de polymérisation :

P_0 étant le poids de monomère au départ,

P étant le poids de polymère formé,

le taux de conversion aura comme expression :

$$C = \frac{P_0 - P}{P_0} \times 100.$$

Les tableaux 1, 2 et 3 donnent, pour les trois esters diallyliques, les valeurs de C en fonction du temps pour les températures de 80°, 100° et 120° C, avec des concentrations de 1 % en peroxyde de benzoyle. A ces tableaux correspondent les familles de courbes (*fig.* 5, 6 et 7).

A 80° C (*fig.* 5), la polymérisation des trois diesters semble suivre le même processus, la vitesse de polymérisation est assez grande et quasi linéaire au début de la réaction, puis la courbe s'infléchit pour tendre vers un palier comme pour l'ortho-, l'iso- et le téréphtalate diallylique.

A 100° C (*fig.* 6) le phénomène est analogue, mais le palier ou niveau final de polymérisation, déjà observé par Simpson pour l'orthophtalate diallylique, se présente pour des taux de conversion inférieurs (66 % de conversion pour l'isophtalate et le téréphtalate et 60 % pour l'orthophtalate).

A 120° C (*fig.* 7) on observe toujours le même phénomène, mais encore plus accentué, le niveau final de polymérisation n'est plus que de 40 % pour l'isophtalate et le téréphtalate et de 35 % pour l'othophtalate.

Un abaissement de la température de polymérisation, avec toujours 1 % de peroxyde de benzoyle comme initiateur, abaisse considérablement les vitesses de polymérisations. Le tableau 4 et la *figure* 8 donnent pour 50° et 60° C les résultats obtenus pour l'orthophtalate diallylique; un taux de conversion de 85 % est obtenu au bout de 240 h à 60° et en 976 h à 50° sans qu'on puisse prétendre pour autant avoir atteint un niveau final de polymérisation.

Tableau 1

ORTHOPHTALATE DIALLYLIQUE (Peroxyde de benzoyle 1 %)

80° C		100° C		120° C	
TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION
1 h	5,4 %	15 mn	10,0 %	7 mn	26,9 %
2 h	10,6 %	32 mn	20,9 %	9 mn	30,1 %
3 h	14,8 %	45 mn	27,6 %	12 mn	30,2 %
4 h	20,5 %	1 h	35,4 %	25 mn	33,4 %
5 h	25,1 %	4 h	53,2 %	1 h 25	35,1 %
8 h	38,5 %	15 h	57,2 %		
15 h	63,5 %	24 h	59,0 %		
21 h	72,4 %	48 h	59,5 %		
24 h	79,0 %				
47 h	87,0 %				
95 h	87,5 %				

Tableau 2

ISOPHTALATE DIALLYLIQUE (Peroxyde de benzoyle 1 %)

80° C		100° C		120° C	
TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION
1 h	7,9 %	15 mn	12,71 %	7 mn	28,1 %
1 h 30	11,72 %	35 mn	27,87 %	9 mn	30 %
2 h	15,64 %	1 h	39,69 %	12 mn	39 %
2 h 20	18,53 %	15 h	64,8 %	30 mn	40,6 %
6 h	41,13 %	48 h	65,8 %	1 h 30	40,9 %
16 h 10	71,9 %	96 h	66,9 %		
96 h	88,9 %				
207 h	89,5 %				

Tableau 3

TÉRÉPHTALATE DIALLYLIQUE (Peroxyde de benzoyle 1 %)

80° C		100° C		120° C	
TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION
1 h 30	10,7 %	15 mn	12,8 %	7 mn	30 %
2 h	15,6 %	30 mn	23,9 %	9 mn	33 %
2 h 30	19,7 %	1 h	37,8 %	12 mn	36,4 %
3 h 30	26,4 %	16 h	64,9 %	30 mn	41 %
6 h	39,4 %	31 h	64 %	1 h 30	42,5 %
16 h	68,5 %	96 h	66 %		
96 h	83,3 %				
207 h	87,4 %				

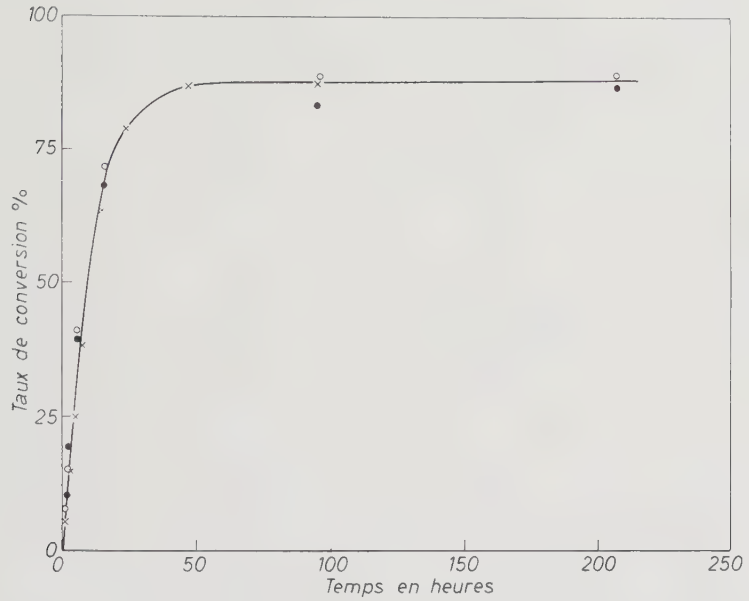


Fig. 5. — Température de polymérisation 80° C

1 % Bz_2O_2

× : orthophtalate d'allyle; ● : téréphtalate d'allyle; ○ : isophtalate d'allyle

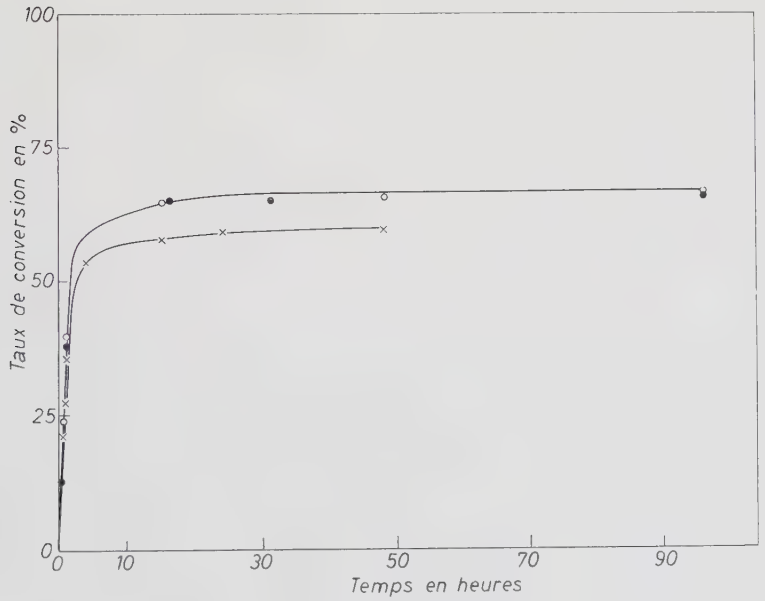


Fig. 6. — Température de polymérisation 100° C

1 % Bz_2O_2

× : orthophtalate d'allyle; ○ : isophtalate d'allyle; ● : téréphtalate d'allyle

Tableau 4

ORTHOPHTALATE DIALLYLIQUE (Peroxyde de benzoyle 1 %)

50° C		60° C	
TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION
46 h	7,04 %	8 h	4,3 %
89 h	14,7 %	16 h	8,3 %
140 h	23,0 %	24 h	13,4 %
213 h	35,5 %	32 h	16,9 %
453 h	67,3 %	40 h	20,4 %
976 h	85,0 %	54 h	28,6 %
		71 h	38,2 %
		119 h	54,9 %
		162 h	71,7 %
		240 h	84,0 %

Tableau 5

ORTHOPHTALATE DIALLYLIQUE (Perbenzoate de butyle tertiaire 1 %)

100° C		120° C		140° C	
TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION
30 mn	2,5 %	15 mn	8,5 %	5 mn	16,5 %
1 h	5,6 %	30 mn	17,5 %	15 mn	56,8 %
2 h	12,1 %	1 h 30	55 %	25 mn	78,3 %
2 h 30	14,8 %	5 h	92,5 %	45 mn	89,1 %
3 h	18,3 %	17 h 30	100 %	1 h 30	99,8 %
4 h	23,7 %	23 h 30	100 %	5 h 15	100 %
6 h	36,3 %				
16 h 45	81,8 %				
30 h	87,9 %				

Tableau 6

ORTHOPHTALATE DIALLYLIQUE (Peroxyde de butyle tertiaire 1 %)

140° C		160° C		180° C	
TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION
15 mn	6,6 %	7 mn	6,5 %	7 mn	37,4 %
1 h	24,6 %	15 mn	26,1 %	1 h	64,7 %
2 h	45,1 %	30 mn	44,6 %	16 h 30	79 %
4 h	70,8 %	1 h	58,5 %	24 h	78 %
8 h	85,8 %	3 h	74 %		
16 h	92,5 %	15 h 30	89 %		
24 h	92,5 %	24 h	88,6 %		

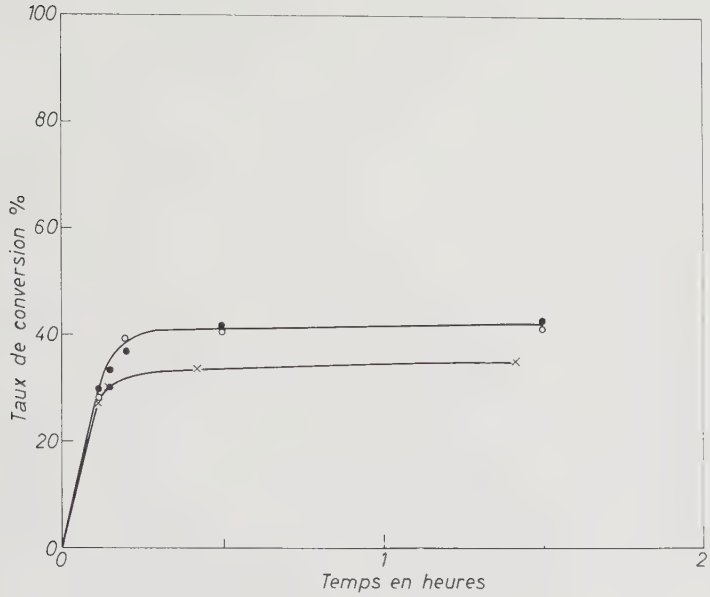


Fig. 7. — Température de polymérisation 120° C

1 % Bz_2O_2

× : orthophtalate diallylique; ○ : isophtalate diallylique;
● : téréphtalate diallylique

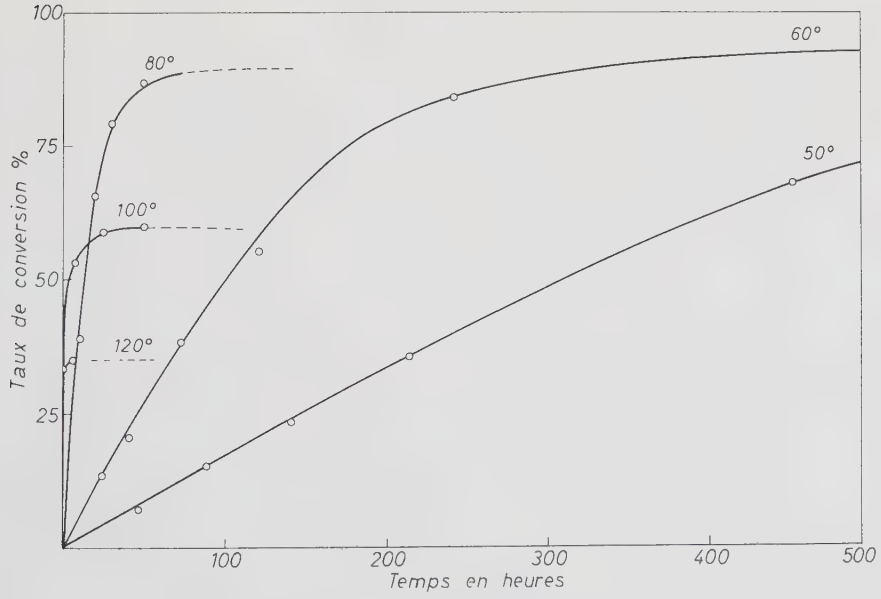


Fig. 8. — Orthophtalate diallylique

1 % Bz_2O_2

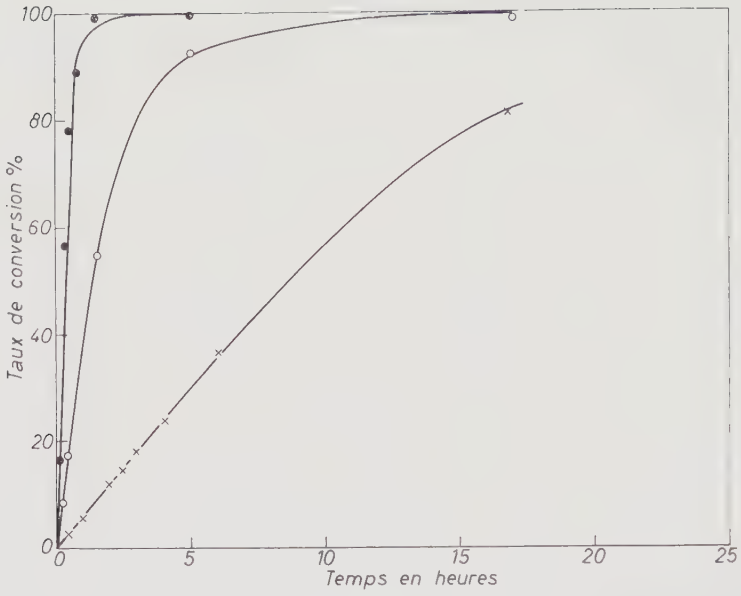


Fig. 9. — Orthophtalate diallylique — Perbenzoate de butyle tertiaire 1 %

× : 100° C; : 120° C; ● : 140° C

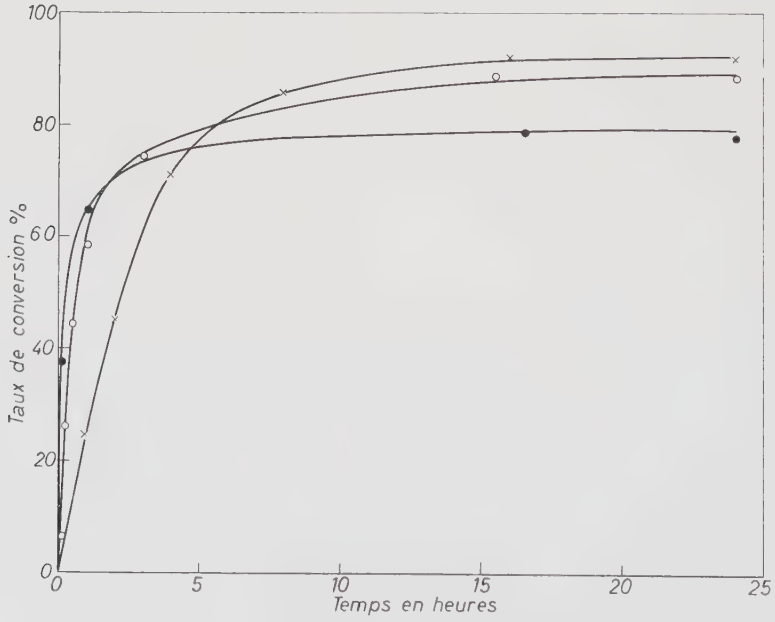


Fig. 10. — Orthophtalate diallylique — Peroxyde de butyle tertiaire 1 %

× : 140° C; ○ : 160° C; ● : 180° C

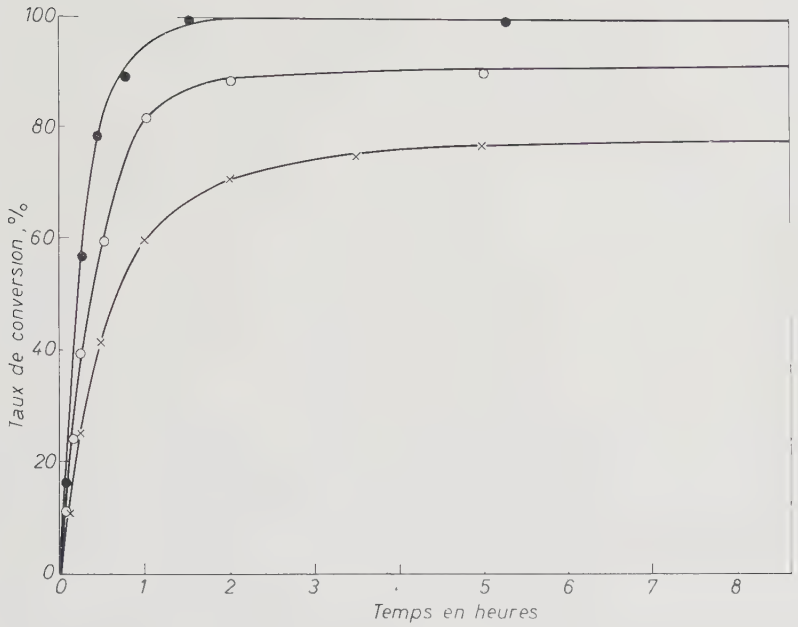


Fig. 11. — Orthophtalate diallylique — Température de polymérisation 140° C

× : perbenzoate de butyle tertiaire 0,25 %;
○ : perbenzoate de butyle tertiaire 0,5 %; ● : perbenzoate de butyle tertiaire 1 %

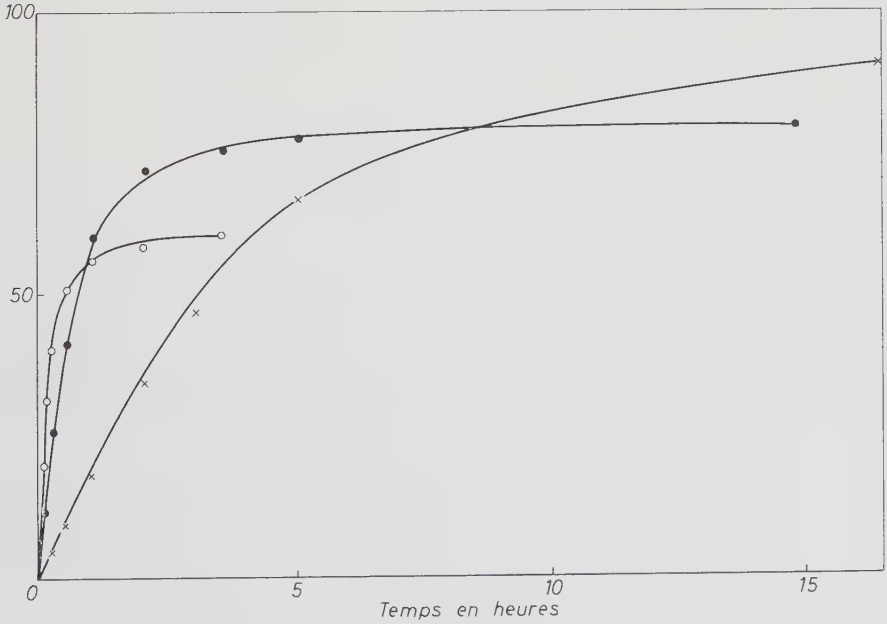


Fig. 12. — Orthoptalate diallylique — Influence de la température 0,25 % de perbenzoate

× : 120°; ● : 140°; ○ : 150°

Il était intéressant de continuer également à étudier la polymérisation à des températures plus élevées; cependant, la vitesse de polymérisation était tellement grande à partir de 120°, dans le cas d'une initiation par le peroxyde de benzoyle, que le choix d'un initiateur moins « brutal » dans sa décomposition s'imposait.

Le perbenzoate de butyle tertiaire, à une concentration de 1 %, permet d'augmenter considérablement la température de polymérisation de l'orthophtalate diallylique; le tableau 5 montre les résultats obtenus à 100°, 120° et 140° C. A ce tableau correspondent les courbes de conversion de la *figure* 9.

Le niveau final de polymérisation n'est pas atteint à 100° en 30 h de polymérisation et à 120° et 140°, il y a polymérisation totale respectivement en 17 h 30 mn et 5 h 15 mn.

En initiant la polymérisation par du peroxyde de dibutyle tertiaire il est possible de retrouver le phénomène déjà observé de formation du niveau final de polymérisation. Le tableau 6 et la *figure* 10 montrent la polymérisation de l'orthophtalate diallylique avec une concentration de 1 % de ce peroxyde; on voit qu'à 140° le niveau final de polymérisation est de 92,5 %; à 160°, celui-ci est de 88 % et à 180° il tombe à 80 %.

La polymérisation par initiation au perbenzoate de butyle tertiaire ayant conduit à des polymères de conversion totale, des essais de polymérisation ont été faits avec le même initiateur, mais à des concentrations différentes. Le tableau 7 résume les résultats obtenus à 140° pour des concentrations de 1 %, 0,5 % et 0,25 % en perbenzoate de butyle tertiaire. D'après les courbes (*fig.* 11) qui en résultent on voit que l'abaissement de la concentration de l'initiateur abaisse également non seulement la vitesse, mais la valeur du niveau final de polymérisation.

Tableau 7

ORTHOPHTALATE DIALLYLIQUE
Température de polymérisation : 140° C

PERBENZOATE DE BUTYLE TERTIAIRE 1 %		PERBENZOATE DE BUTYLE TERTIAIRE 0,5 %		PERBENZOATE DE BUTYLE TERTIAIRE 0,25 %	
TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION
5 mn	16,5 %	5 mn	11,4 %	7 mn	11,3 %
15 mn	56,8 %	10 mn	24,2 %	15 mn	25,2 %
25 mn	78,3 %	15 mn	39,5 %	30 mn	41,2 %
45 mn	89,1 %	30 mn	58,5 %	1 h	59,8 %
1 h 30	99,8 %	1 h	81,7 %	2 h	71 %
5 h 15	100 %	2 h	88,5 %	3 h 30	75 %
		5 h	90,4 %	5 h	77,1 %
		15 h 45	91,8 %	15 h 45	79,6 %

Tableau 8

ORTHOPHTALATE DIALLYLIQUE
Perbenzoate de butyle tertiaire 0,25 %

120° C		140° C		150° C	
TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION	TEMPS	TAUX DE CONVERSION
15 mn	4,4 %	7 mn	11,3 %	5 mn	19,1 %
30 mn	9 %	15 mn	25,2 %	10 mn	32 %
1 h	17,9 %	30 mn	41,2 %	15 mn	40 %
2 h	34 %	1 h	59,8 %	30 mn	50,4 %
3 h	46,7 %	2 h	71 %	1 h	55,2 %
5 h	66,9 %	3 h 30	75 %	2 h	57,2 %
16 h 30	91,7 %	5 h	77,1 %	3 h 30	60 %
		15 h 45	79,6 %		

Si, dans les conditions où un niveau final de polymérisation peut être obtenu, c'est-à-dire, par exemple, pour une concentration de 0,25 % de perbenzoate de butyle tertiaire, on fait varier à nouveau la température, il se manifeste le même phénomène déjà observé dans le cas d'une initiation par le peroxyde de benzoyle et par celle du peroxyde de dibutyle tertiaire (tabl. 8, *fig.* 12).

Chapitre II

SPECTRES DES MONOMÈRES ET DE LEURS POLYMÈRES

(*Fig.* 13 et 14)

Pour identifier les bandes caractéristiques des spectres des différents diesters allyliques des acides phtaliques, ceux-ci ont été comparés entre eux et leurs polymères ainsi qu'avec une série de phtalates dont les spectres ont été publiés dans la littérature ou par les soins du C.I.R. [12].

Plutôt que de relier chaque bande observée à un groupement fonctionnel déterminé, on a essayé de retrouver sur les spectres des différents phtalates les bandes correspondant aux principales vibrations de ces corps, avec les restrictions habituelles préconisées par J. Lecomte [13] quant au découpage des molécules en parties, c'est-à-dire en considérant que les vibrations des différents groupements d'une molécule dépendent de l'ensemble de la molécule.

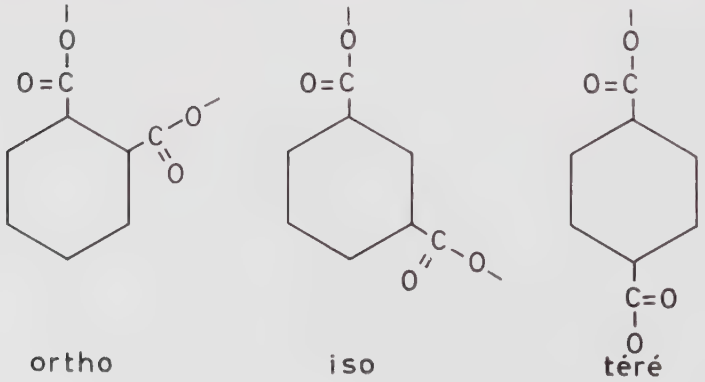
L'interprétation des spectres sera divisée en deux parties :

1° repérage des principales bandes dues au noyau benzénique et aux fonctions esters;

2° repérage des bandes caractéristiques de la partie de la molécule qui évolue durant la polymérisation, c'est-à-dire le groupement allylique.

Le plan suivi dans l'interprétation des spectres est celui utilisé par L. J. Bellamy [14].

BANDES CARACTÉRISTIQUES DES ESTERS PHTALIQUES



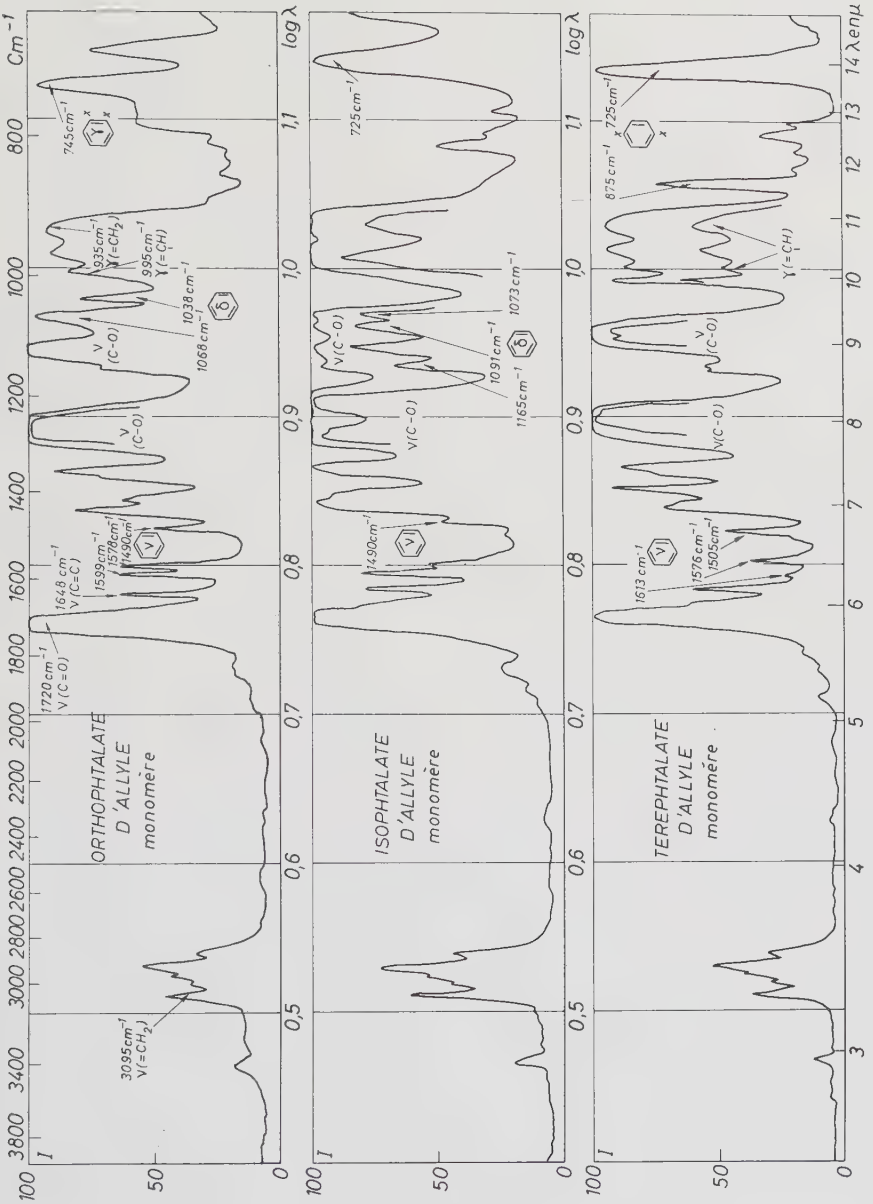

ORTHOPHTALATE D'ALLYLE monomère
ISOPHTALATE D'ALLYLE monomère
TEREPHTALATE D'ALLYLE monomère
3095cm⁻¹ ν(=CH₂)
1720cm⁻¹ ν(C=O)
1648cm⁻¹ ν(C=C)
1599cm⁻¹
1578cm⁻¹
1490cm⁻¹
ν (C-O)
1068cm⁻¹
1038cm⁻¹
995cm⁻¹ γ(=CH)
935cm⁻¹ γ(=CH₂)
745cm⁻¹
1490cm⁻¹
ν(C-O)
1165cm⁻¹
1091cm⁻¹
1073cm⁻¹
725cm⁻¹
1613cm⁻¹
1576cm⁻¹
1505cm⁻¹
875cm⁻¹
725cm⁻¹
I
log λ
Cm⁻¹
λ en μ

Fig. 13

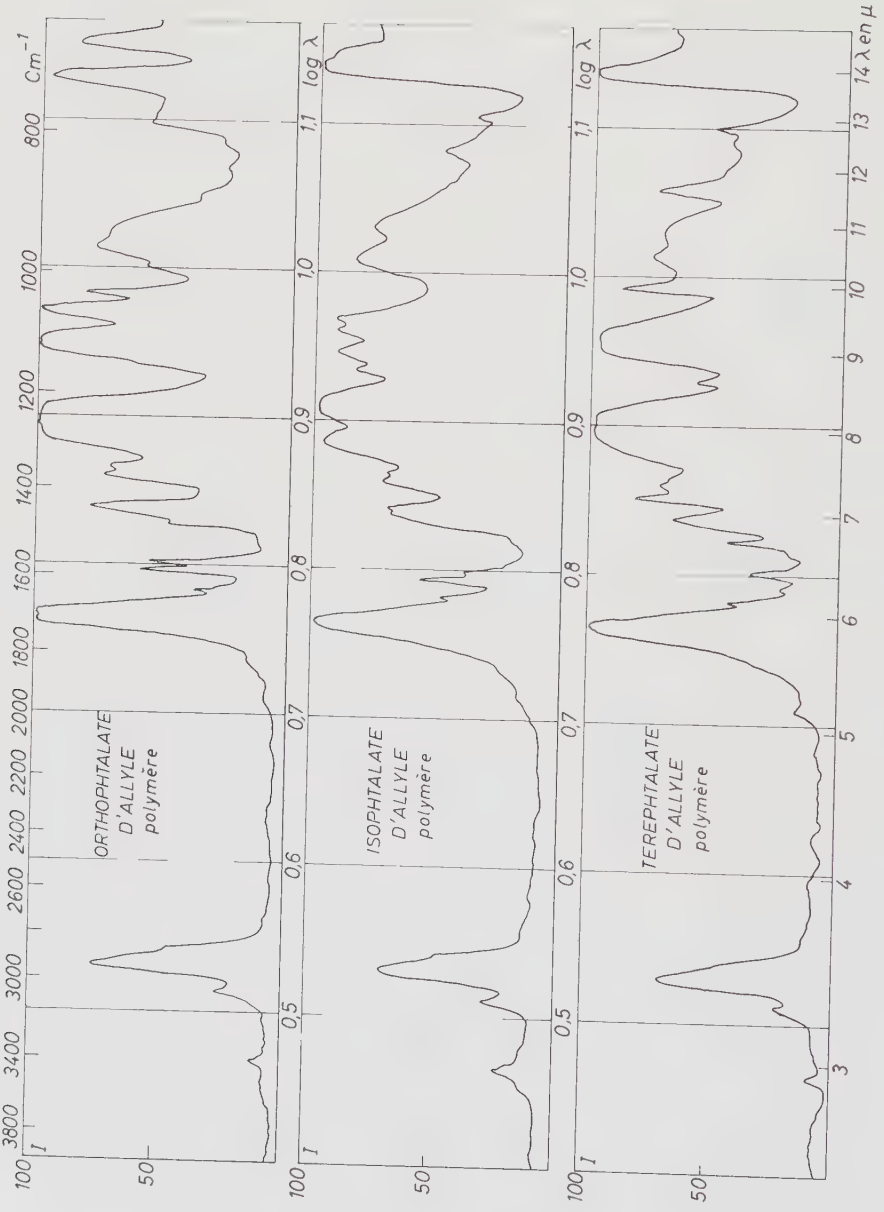

ORTHOPHTALATE D'ALLYLE polymère
ISOPHTALATE D'ALLYLE polymère
TEREPHTALATE D'ALLYLE polymère
I
log λ
λ en μ
cm⁻¹

Fig. 14

Noyaux benzéniques.

Vibration de valence ν (CH).

En général, la présence d'une structure aromatique se reconnaît à des vibrations de valence ν (CH) donnant des bandes vers 3 030 cm^{-1}. Cependant, si ces bandes sont aiguës, elles sont de faible intensité. En raison, de la substitution sur le noyau benzénique en ortho, méta et para de groupements présentant la fonction allylique, il est assez difficile de pouvoir déterminer si les bandes à 3 028 et 2 992 cm^{-1} proviennent du noyau aromatique ou du groupement éthylénique.

L'étude des spectres de différents phtalates montre que ces bandes n'apparaissent pas dans les spectres des phtalates d'hydrocarbures saturés.

Si l'on compare également les trois spectres des monomères avec ceux de leurs polymères, on constate également la disparition des bandes à 3 028 et 2 992 cm^{-1}; cette disparition tendrait à montrer qu'au moins une des bandes, celle à 3 028 cm^{-1}, serait due à la vibration ν (= CH) éthylénique.

Vibrations de noyau.

Cette vibration donne naissance à des bandes caractéristiques du noyau benzénique; en général, leurs positions sont bien définies et leurs intensités varient avec la substitution sur le noyau benzénique. Les trois principales se retrouvent ici aux fréquences suivantes :

— ortho..	1 599 cm^{-1} (moy.),	1 578 cm^{-1} (moy.),	1 490 cm^{-1} (faible);
— iso ...	1 607 cm^{-1} (moy.),	1 586 cm^{-1} (faible),	1 490 cm^{-1} (faible);
– téré ..	1 613 cm^{-1} (faible),	1 576 cm^{-1} (moy.),	1 505 cm^{-1} (moy.).

Il faut noter que si la conjugaison du groupe carbonyle au noyau aromatique semble jouer sur la bande à 1 578 cm^{-1} en la rehaussant comme cela est le cas pour de nombreux exemples cités dans la littérature [14], cette même conjugaison semble ne plus jouer de la même manière dans le cas de l'isophtalate et du téréphtalate.

Il y a, en effet, dans ces deux cas, inversion des intensités relatives de ces deux bandes en même temps qu'une atténuation très importante de l'intensité de l'une d'entre elle. Dans une série de spectres de quatorze o.phtalates publiés dans les catalogues Sadler, les deux bandes situées à 1 599 et 1 578 cm^{-1} ont une intensité comparable.

Par contre, dans les spectres d'une série de quinze esters isophtaliques, le premier pic à 1 607 cm^{-1} est suivi d'un pic plus faible à environ 1 586 cm^{-1}, tandis que, dans une série de téréphtalates, c'est l'inverse qui se produit, l'intensité du pic à 1 613 cm^{-1} étant faible par rapport à celle du pic à 1 576 cm^{-1}.

Dans tous les phtalates on retrouve vers 1 485 cm^{-1} un pic se rapportant sans doute également à la vibration du noyau aromatique, ce pic ne disparaît pas dans les polymères, mais se trouve en partie dissimulé par le massif d'absorption dû aux vibrations aliphatiques voisines.

Vibrations γ (CH) en dehors du plan.

C'est dans la région de 1 000 à 650 cm^{-1} que l'on trouve ces bandes. Leurs positions et leurs nombres caractérisent la substitution sur le noyau benzénique. Cependant, il ne semble pas que les phtalates qui sont des produits de substitutions en 1.2, 1.3 et 1.4 sur le noyau benzénique suivent les règles et les canevas généralement admis [14], [15], [16].

En particulier, dans le cas de substitution en ortho, il apparaît sur le spectre des phtalates une bande intense à 745 cm^{-1}; cette bande est accompagnée dans tous les o.phtalates étudiés d'une seconde bande assez intense située à 705 cm^{-1}.

Pour l'isophtalate d'allyle ainsi que toute la série d'isophtalates étudiée, il apparaît une bande unique et très intense à 725 cm^{-1}; il en est de même pour la série des téréphtalates. Selon les travaux effectués par M^lle M. L. Josien et ses collaborateurs [17], [18] dans le cas du téréphtalate diallylique, composé symétrique, cette bande ne serait en principe visible que dans le spectre Raman. Cette bande à 725 cm^{-1} serait due à la vibration — C(=O)— O — et non pas aux vibrations du noyau.

Sur les spectres des polymères correspondants on ne peut observer aucune variation d'intensité relative de ces pics, non plus que de variations de leurs positions.

Sur le spectre du téréphtalate diallylique le pic à 875 cm^{-1} qui est très fin et se retrouve également dans le polymère pourrait également être attribué à une déformation γ (CH) hors du plan correspondant à la suite de fréquence notée III par M. L. Josien [17].

Absorption caractéristique entre 1 225 et 950 cm^{-1}.

Dans cette région les composés aromatiques font apparaître des bandes caractéristiques des substitutions sur le noyau benzénique, cependant, il est assez difficile de leur donner une signification bien précise.

Les spectres de tous les orthophtalates présentent trois bandes à 1 130, 1 068 et 1 038 cm^{-1}; de ces trois bandes, les deux à 1 068 et 1 038 cm^{-1} représentent sans doute les vibrations de déformation dans le plan δ (CH) du noyau benzénique; on les retrouve également dans le spectre du polymère ainsi que dans ceux de tous les orthophtalates étudiés. Une autre bande à 969 cm^{-1}, que l'on trouve dans le spectre du polymère et de son monomère, semble provenir également de la présence du noyau benzénique; cependant, si on la retrouve dans les spectres des différents o.phtalates étudiés, elle subit de telles variations d'intensité relative qu'il est difficile de lui donner une origine bien précise.

Dans cette même région, les spectres des isophtalates présentent quatre bandes bien différenciées à 1 165, 1 130, 1 091 et 1 073 cm^{-1}. De ces quatre bandes, il semble possible d'attribuer au noyau benzénique les vibrations situées à 1 165, 1 091 et 1 073 cm^{-1}.

Les spectres du téréphtalate diallylique et de son monomère ne présentent pas de bandes très fines dans cette région. Cependant, on peut remarquer à 1 175 cm^{-1} une bande qui persiste dans le spectre du polymère. La bande à 1 016 cm^{-1}, qui apparaît dans tous les téréphtalates et qui est très fine, est sans aucun doute occasionnée par la vibration de déformation dans le plan δ (CH) aromatique.

Fonction ester.

D'après les travaux de J. Lecomte, il est possible de caractériser la fonction ester par le groupement — C(=O) — O — dont la partie C = O peut se considérer séparément du reste de la molécule comme dans les aldéhydes, cétones ou acides.

Vibration de valence ν (C = O).

Cette vibration donne naissance à une bande très intense et très stable en position. Pour les trois phtalates diallyliques et leurs polymères cette bande apparaît sur le spectre à 1 720 cm^{-1}.

Vibration de valence ν (C — O).

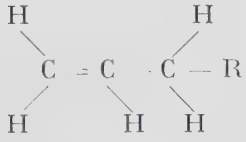
Comme la précédente, cette vibration donne lieu à de fortes absorptions. Celles-ci sont situées dans la région de 1 300 à 1 000 cm^{-1}. Comme cette vibration appartient au squelette de la molécule, les positions des bandes de vibrations sont moins stables que dans le cas précédent.

Dans le cas des orthophtalates, Colthup a signalé la présence de deux bandes correspondant à cette vibration. Ces deux bandes sont situées respectivement à 1 273 et 1 122 cm^{-1}.

En ce qui concerne les spectres des isophtalates, il est beaucoup plus difficile de se prononcer. Tous les isophtalates présentent, en effet, deux bandes à 1 303 et 1 230 cm^{-1} et qui se trouvent très rapprochées. Par sa forme, il semble que la bande à 1 230 cm^{-1} correspond à celle observée à 1 273 cm^{-1} sur le spectre des orthophtalates. A la seconde bande de l'orthophtalate située à 1 122 cm^{-1} correspondrait la bande à 1 135 cm^{-1} sur le spectre de l'isophtalate.

Les spectres des téréphtalates présentent, par contre, la même particularité que ceux de l'ortho et les deux bandes de la vibration C — O se retrouvent à 1 265 et 1 115 cm^{-1}. Cette seconde bande est d'ailleurs dédoublée et l'on peut retrouver à 1 100 cm^{-1}, en examinant le spectre d'un échantillon suffisamment mince, le sommet d'une bande vraisemblablement attribuable à une vibration de la suite de fréquence IX de déformation dans le plan δ (CH) du noyau benzénique.

BANDES CARACTÉRISTIQUES DU GROUPEMENT ALLYLIQUE



Pour caractériser les bandes du groupement allylique, les spectres des phtalates diallyliques ont été comparés à d'autres dérivés allyliques (C.I.R.) tels que les éthers allyliques du glycol, le benzoate d'allyle, le cyanurate d'allyle et le maléate d'allyle,

mais c'est surtout par comparaison entre monomères et polymères qu'apparaissent ou disparaissent sur les spectres les différentes bandes dues aux vibrations de ces corps.

Groupement éthylénique monosubstitué.

Vibration de valence ν (C = C).

A l'opposé de la forte bande d'absorption de la vibration de valence ν (C = O), la vibration ν (C = C) n'apporte que de faibles bandes infrarouges. Selon Sheppard et Simpson [19] pour les oléfines du type CHR = CH_2 cette vibration apparaîtrait aux environs de 1 643 cm^{-1} avec les molécules simples. Dans le cas présent, malgré la complexité des molécules envisagées, cette vibration apparaît dans les trois spectres des dérivés allyliques des acides phtaliques à 1 648 cm^{-1}. On constate qu'à cet endroit les spectres des différents esters phtaliques ne possédant pas de doubles liaisons du type éthylénique ne présentent aucune absorption. D'autre part, les spectres des polymères présentent une très nette diminution de l'intensité de cette bande, en particulier, dans l'orthophtalate diallylique.

Cette bande à 1 648 cm^{-1} apparaît également dans les spectres des éthers allyliques ainsi que dans ceux du benzoate, du maléate et du cyanurate d'allyle.

Vibration de valence ν (CH).

Ces vibrations apparaissent, selon Fox et Martin [20], dans la région de 3 095 à 3 075 cm^{-1} et les composés étudiés par ces auteurs présentent tous une seconde bande située dans la région de 3 025 à 3 077 cm^{-1}, exception faite toutefois de l'éthylène. La première bande serait due à la vibration de valence ν (= CH_2) tandis que la seconde serait due à la vibration ν (= CH —).

Les trois monomères étudiés ont des spectres rigoureusement semblables dans la région comprise entre 3 160 et 2 810 cm^{-1}, les deux bandes d'absorption apparaissent sur ces spectres respectivement à 3 095 cm^{-1} et 3 038 cm^{-1}.

L'origine de la bande à 3 000 cm^{-1} est beaucoup plus incertaine, elle semble disparaître dans les spectres des polymères ou être noyée dans le massif des vibrations de valence ν (CH).

Vibration de déformation hors du plan γ (= CH —) et γ (= CH_2).

Elles sont situées dans la région de 1 000 à 800 cm^{-1}. Dans le cas de doubles liaisons de type vinylique, on devrait trouver deux fortes bandes vers 890 cm^{-1} et 910 cm^{-1} dues aux deux modes de vibration γ (= CH —) et γ (= CH_2). Ces bandes peuvent être légèrement déplacées vers les fréquences plus élevées, en particulier lorsque le carbone α du groupement R contient un groupement fonctionnel, ce qui est le cas présent. Ces deux vibrations se retrouvent sans aucun doute à 995 et 935 cm^{-1}, dans le spectre de l'orthophtalate et dans celui du téréphtalate également encadrant une bande à 968 cm^{-1} qui avait été attribuée à des déformations hors du plan des CH aromatiques.

Ces deux bandes ne se retrouvent pas aussi nettement dans le spectre de l'isophtalate; la bande à 935 cm^{-1} apparaît encore et s'estompe dans le spectre du polymère,

mais il semble que la bande à 995 cm^{-1} soit légèrement déplacée vers 978 cm^{-1} et qu'une partie des vibrations du squelette de la molécule contribue à l'absorption dans cette région.

Vibrations de déformation dans le plan δ (CH_2).

Comme dans le cas des déformations des hydrogènes hors du plan, les composés vinyliques donnent naissance à deux fréquences venant des modes de déformations planes correspondantes. La première provient des vibrations de déformation dans le plan δ (CH_2) et la seconde des vibrations δ (CH). Ces bandes devraient apparaître entre 1 420 et 1 410 cm^{-1} pour la première et 1 300 à 1 290 cm^{-1} pour la seconde.

Les spectres des trois esters diallyliques des acides phtaliques présentent à 1 355 cm^{-1} le même pic aigu qui disparaît au cours de la polymérisation. Ce pic se retrouve également dans les spectres de tous les dérivés allyliques examinés.

La seconde bande provenant des vibrations de déformation dans le plan δ (CH_2) est beaucoup plus difficile à déterminer; en effet, dans la région qui voisine 1 450 cm^{-1}, on a déjà vu l'influence des vibrations du noyau benzénique sur l'absorption dans cette région; c'est principalement la suite de fréquence *c* déterminée par M. L. Josien [17], qui fait apparaître dans cette région de grandes différences entre les spectres de l'ortho, de l'iso et du téréphtalate diallylique. Pour l'orthophtalate, il semble que cette bande de vibration dans le plan δ ($= CH_2$) se situe à 1 420 cm^{-1}.

Groupement aliphatique — CH_2 —.

Vibration de valence.

Dans la région de 3 000 cm^{-1}, le groupement — CH_2 — donne deux bandes correspondant aux vibrations symétriques et antisymétriques des atomes d'hydrogène.

Ces bandes apparaissent à 2 968 et 2 905 cm^{-1}. Bien qu'en général ces bandes soient d'une constance remarquable en intensité et en position et devraient se trouver à des fréquences plus basses, on peut penser que le reste de la molécule a une influence sur le déplacement de ces fréquences de vibrations.

Vibrations de déformation dans le plan δ (CH_2).

Habituellement, ce groupement donne une absorption aux environs de 1 460 cm^{-1} dans le cas des phtalates diallyliques la présence, d'une part, de la double liaison éthylénique, d'autre part, celle du groupe CO contigu déplace la position de la bande vers des fréquences plus faibles. De plus, la présence d'une suite de fréquences de vibration dans le plan des CH aromatiques ne permet pas d'attribuer aux bandes un mode de vibration bien précis.

Les spectres des monomères et de leurs polymères montrent, dans les trois cas, une variation sensible des intensités des bandes attribuées à la fonction allylique, cependant il n'y a jamais, dans aucun des trois cas, disparition totale de ces bandes, ce qui montre bien que les polymères contiennent une insaturation résiduelle importante.

En particulier, on retrouve les bandes dues aux vibrations de valence ν ($= CH_2$) à 3 095 cm^{-1}; à 1 648 cm^{-1}; ce sont les bandes de vibrations de valence ν (C = C); à

1 355 cm^{-1}, ce sont les bandes de vibrations de déformation dans le plan δ (CH) tandis qu'à 995 et 935 cm^{-1}, ce sont les vibrations de déformation hors du plan γ (= CH) et γ (= CH_2).

Si l'on compare, d'autre part, les spectres des polymères β et γ, on ne constate aucune différence notable entre ceux-ci si ce n'est dans l'intensité des bandes d'absorption dues aux doubles liaisons.

Chapitre III

DOSAGE DES DOUBLES LIAISONS

CHOIX D'UNE LONGUEUR D'ONDE POUR LE DOSAGE

La comparaison des spectres des monomères avec ceux de leurs polymères montre donc que la spectrométrie infrarouge est susceptible de procurer un moyen d'évaluer l'« insaturation résiduelle » des polymères.

Cette « insaturation résiduelle » a pour conséquence plusieurs bandes de vibrations se manifestant principalement aux fréquences suivantes pour tous les polyphtalates : 3 076 cm^{-1}, 1 648 cm^{-1}, 1 360 cm^{-1}, permettant donc un choix pour effectuer un dosage quantitatif.

La bande d'absorption à 1 648 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence ν (C = C) semble être tout indiquée pour un tel dosage, elle se trouve en effet à proximité des bandes dues aux suites de fréquences caractéristiques du noyau benzénique qui peuvent servir d'étalon interne pour le dosage [13], ces bandes n'étant pas affectées par la polymérisation.

La *figure* 15 montre la région comprise entre 1 725 et 1 540 cm^{-1} pour l'orthophtalate diallylique. Le pouvoir de résolution de l'appareil est d'environ 3 cm^{-1} dans cet intervalle de longueur d'onde. Cette région exécutée à la vitesse 1 du spectrographe fait apparaître nettement à la longueur d'onde 1 648 la vibration de valence ν (C = C) et à la longueur d'onde 1 578 une des vibrations du noyau benzénique.

Pour le dosage on a choisi comme ligne de référence les tangentes à la courbe d'absorption.

En appelant :

$\log \frac{I_0 (\lambda_0)}{I (\lambda_0)}$ la densité optique à la longueur d'onde λ_0,

$\log \frac{I_0 (\lambda_1)}{I (\lambda_1)}$ la densité optique à la longueur d'onde λ_1,

le rapport de ces deux densités optiques peut s'écrire :

$$\frac{\log I_0 (\lambda_0) - \log I (\lambda_0)}{\log I_0 (\lambda_1) - \log I (\lambda_1)} = KR,$$

K étant une constante dépendant du monomère et R étant l'insaturation ou le pourcentage de doubles liaisons dans le corps étudié.

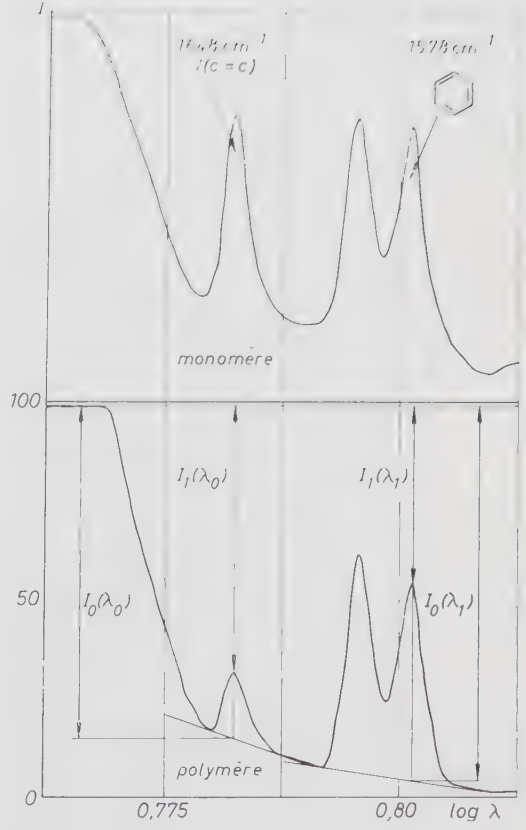


Fig. 15. — Orthophtalate d'allyle

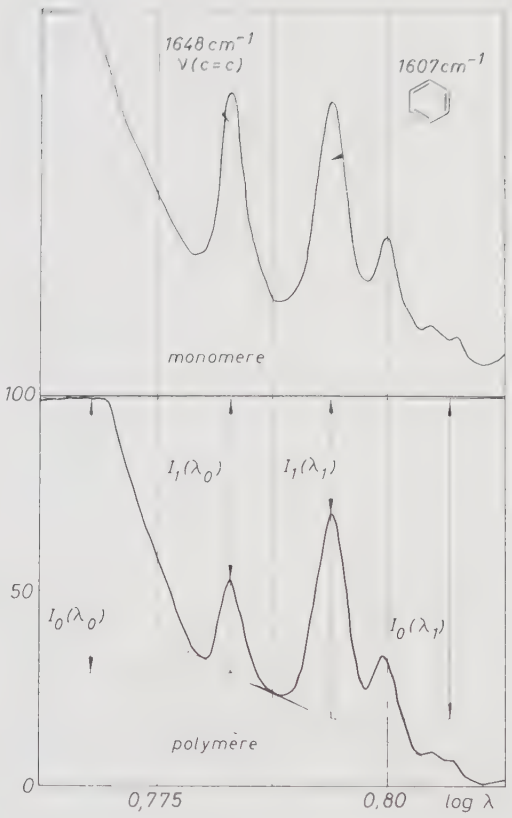


Fig. 16. — Isophtalate d'allyle

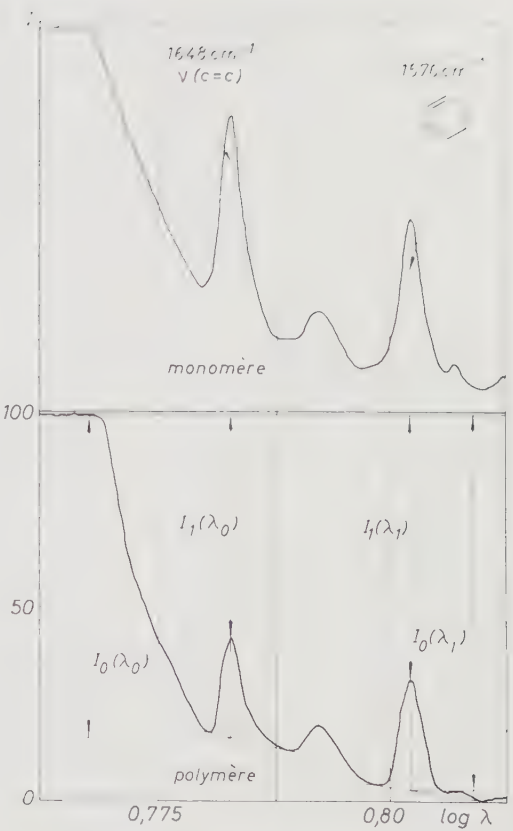


Fig. 17. — Téréphtalate d'allyle

Pour l'orthophtalate diallylique monomère, l'insaturation étant de 100 %, il est possible ainsi de calculer la constante K pour l'orthophtalate. Cette constante permet de calculer à son tour la valeur de R qui peut représenter aussi bien l'insaturation résiduelle du polymère que la conversion en doubles liaisons, c'est-à-dire la quantité de doubles liaisons restant dans l'ensemble monomère-polymère après polymérisation.

Il est possible d'écrire :

$$R = \frac{\log I_0 (\lambda_0) - \log I (\lambda_0)}{\log I_0 (\lambda_1) - \log I (\lambda_1)} \times \frac{1}{K}.$$

Les *figures* 16 et 17 montrent la même région spectrale enregistrée dans les mêmes conditions pour l'isophtalate et le téréphtalate diallyliques.

Le calcul donne pour les valeurs de :

$K = K_0 = 0{,}995$ pour l'orthophtalate,
$K = K_i = 0{,}847$ pour l'isophtalate,
$K = K_t = 1{,}77$ pour le téréphtalate.

JUSTIFICATION DE LA MÉTHODE DE DOSAGE INFRAROUGE

Afin de vérifier les résultats obtenus par cette méthode infrarouge, certains des dosages ont été comparés à ceux obtenus par la méthode chimique dite de « Wijs rapide » [21], [22].

Cette méthode est, de toutes celles employées habituellement pour le dosage des doubles liaisons, celle qui a donné les meilleurs résultats pour l'orthophtalate diallylique [21].

Elle consiste à fixer un atome de chlore et un atome d'iode sur la double liaison, puis à doser par retour l'iode à l'aide du thiosulfate de sodium. Le dosage s'effectuant en solution dans du chloroforme, il est facile de comprendre pourquoi il n'est pas possible de dépasser le point de gel. La méthode de Wijs ainsi appliquée aux polymères donne des résultats qui sont en bon accord avec ceux obtenus par infrarouge, le tableau 9 montre les résultats obtenus sur les polymères β de l'orthophtalate diallylique.

Cependant, il est également possible d'obtenir une vérification indirecte de la méthode infrarouge pour les polymères γ, c'est-à-dire pour les polymères insolubles dans le chloroforme.

En effet, connaissant l'insaturation résiduelle totale de l'ensemble polymère-monomère, après polymérisation, et l'insaturation résiduelle R du polymère, il est possible de calculer le taux de conversion :

Soit :

— R l'insaturation de l'ensemble polymère-monomère,

— r l'insaturation résiduelle du polymère,

— C le taux de conversion,

Tableau 9

ORTHOPHTALATE DIALLYLIQUE : INSATURATION RÉSIDUELLE
Initiateur : peroxyde de benzoyle 1 %

50° C

TAUX DE CONVERSION	INSATURAT. RÉSIDUELLE	WIJS
7,04 %	33,7 %	29,1 %
14,7 %	30,8 %	28,1 %
23,0 %	25,7 %	
35,5 %	28,3 %	
67,3 %	17,5 %	
85,0 %	13,3 %	

80° C

TAUX DE CONVERSION	INSATURAT. RÉSIDUELLE	WIJS
5,4 %	28,0 %	27,8 %
6,7 %		* 29,3 %
10,6 %	27,8 %	28,8 %
14,8 %	26,6 %	27,7 %
15,6 %		* 27,9 %
20,5 %	27,2 %	28,0 %
22,0 %		* 27,2 %
25,1 %	27,1 %	
38,5 %	23,8 %	
63,5 %	20,5 %	
65,5 %	20,3 %	
79,0 %	18,5 %	
87,0 %	15,4 %	

* Simpson

60° C

TAUX DE CONVERSION	INSATURAT. RÉSIDUELLE	WIJS
4,3 %	30,8 %	28,6 %
13,4 %	32,2 %	27,8 %
16,9 %	29,5 %	27,7 %
20,4 %	28,0 %	27,5 %
28,5 %	24,2 %	
38,2 %	24,3 %	
54,9 %	20,0 %	
71,7 %	16,4 %	
83,2 %	14,7 %	
84,0 %	15,2 %	

100° C

TAUX DE CONVERSION	INSATURAT. RÉSIDUELLE	WIJS
10,0 %	27,4 %	28,3 %
20,9 %	27,2 %	27,8 %
21,0 %		* 24,3 %
27,6 %	26,9 %	
35,4 %	24,2 %	
53,2 %	24,0 %	
57,2 %	24,3 %	
59,0 %	24,1 %	
59,5 %	22,6 %	

Tableau 10

ORTHOPHTALATE DIALLYLIQUE

Polymérisation à 80° C C.I.R. $= \frac{100 - X}{100 - R} \times 100$

X	R	CONVERSION INFRAROUGE	CONVERSION PONDÉRALE
95,90	28,00	5,70 %	5,25 %
92,27	27,80	10,70 %	10,60 %
90,02	26,60	13,60 %	14,80 %
84,79	27,20	20,90 %	20,49 %
82,28	27,10	24,30 %	25,06 %
53,89	20,50	58,00 %	63,50 %
43,83	20,30	64,20 %	65,50 %
40,95	18,55	72,50 %	79,00 %
26,65	15,40	86,70 %	87,00 %

le nombre de doubles liaisons n'ayant pas réagi se compose :

1° des doubles liaisons du monomère non polymérisé;

2° des doubles liaisons résiduelles dans le polymère.

Pour un taux de conversion pondérale C on a pour 100 g de phtalate diallylique $100 - C$ g de monomère qui n'ont pas réagi et un équivalent de $r \times \frac{C}{100}$ de monomère provenant des doubles liaisons du polymère.

Pour 100 g de phtalate initial, l'insaturation totale correspond donc à :

$$100 - C + r \frac{C}{100}.$$

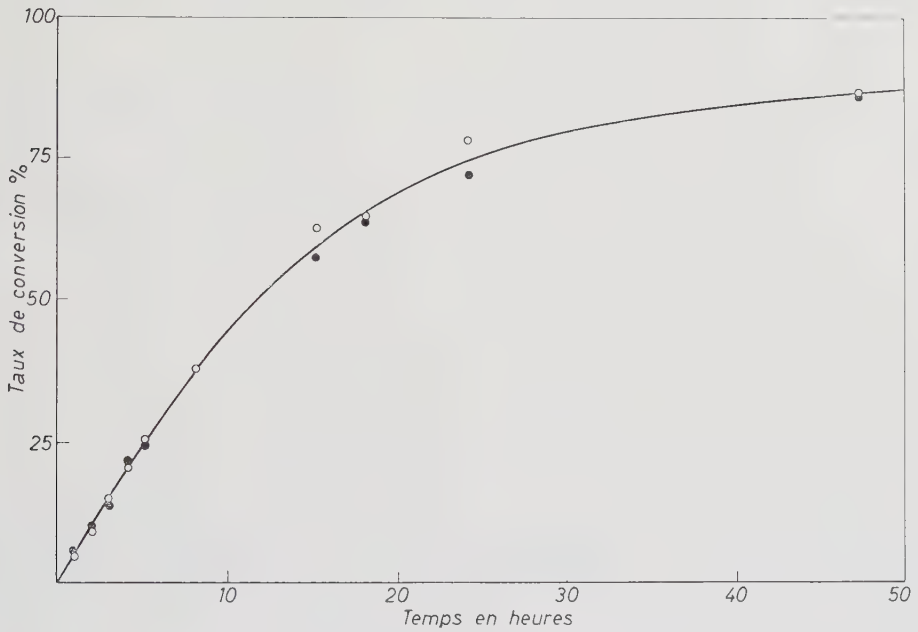


Fig. 18. — Orthophtalate 80° C
1 % Bz_2O_2
● : dosage infrarouge; ○ : dosage pondéral

On peut donc écrire :

$$R = 100 \quad C + r \frac{C}{100},$$

d'où la relation entre le taux de conversion chimique C et les mesures d'insaturation effectuées aux infrarouges :

$$C = \frac{100 - R}{100 - r} \times 100.$$

Le tableau 10 donne les valeurs des taux de conversion pondérale ainsi que ceux que l'on peut calculer à partir des données de l'infrarouge pour l'orthophtalate polymérisé à la température de 80° en présence de 1 % de catalyseur. La courbe de la *figure* 18 est la courbe de conversion correspondante tracée à l'aide des points obtenus par les deux méthodes.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'insaturation résiduelle r des polymères est exprimée en fonction du taux de conversion pour chacun des polymères étudiés.

Orthophtalate diallylique.

Le tableau 9 a montré la variation de l'insaturation résiduelle en fonction du taux de conversion pour l'orthophtalate diallylique dans le cas d'une initiation par 1 % de peroxyde de benzoyle aux températures de 50°, 60°, 80° et 100°.

A 50° la *figure* 19 montre cette variation d'insaturation résiduelle qui est quasi linéaire; il en est de même pour la même variation à 60° avec, cependant, une variation légère, mais sensible, de pente (*fig.* 20).

A 80° la pente diminue, et si le début de la variation paraît être linéaire, néanmoins il y a une décroissance très nette en fin de polymérisation de l'insaturation résiduelle des polymères.

A 100° la variation est toujours linéaire, mais s'arrête au taux de conversion correspondant au niveau final de polymérisation (*fig.* 21).

Le tableau 11 donne la même variation dans le cas d'une initiation par 1 % de perbenzoate de butyle tertiaire aux températures de 100°, 120° et 140° C. Les résultats obtenus par le même initiateur, mais à des concentrations différentes, figurent dans le tableau 12. A ces résultats correspond la courbe de la *figure* 22. Il est possible de voir que dans le cas de la polymérisation à des températures supérieures à 80° et allant jusqu'à 140°, les polymères formés, bien qu'obtenus dans des conditions différentes, ont tous une insaturation résiduelle qui semble ne dépendre que du taux de conversion.

Ceci est vrai également lorsqu'on polymérise l'orthophtalate diallylique à des températures encore plus hautes avec du peroxyde de dibutyle tertiaire comme catalyseur. Le tableau 13 donne la variation de l'insaturation résiduelle en fonction du taux de conversion pour des températures de 140°, 160° et 180° avec 1 % de ce peroxyde. A ce tableau correspond la *figure* 23.

Il convient de remarquer que dans tous les cas l'insaturation résiduelle des polymères ne dépasse pas la limite de 33 % dans le cas le plus favorable (polymérisation lente à 50°) et que, à partir de 80°, la valeur de cette insaturation résiduelle décroît lentement de 29 % jusqu'à environ 25 % pour des taux de conversion allant jusqu'à 50 %.

Une polymérisation effectuée à 18° pendant six mois en présence de 2 % de peroxyde de benzoyle a donné un taux de conversion très faible, de l'ordre de 3 %, le polymère obtenu avait une insaturation résiduelle de 34 %.

Tableau 11

ORTHOPHTALATE DIALLYLIQUE

Perbenzoate de butyle tertiaire 1 %

100° C		120° C		140° C	
TAUX DE CONVERSION	INSATURAT. RÉSIDUELLE	TAUX DE CONVERSION	INSATURAT. RÉSIDUELLE	TAUX DE CONVERSION	INSATURAT. RÉSIDUELLE
2,5 %	28,0 %	8,5 %	27,9 %	16,5 %	28,0 %
5,6 %	26,5 %	17,5 %	27,0 %	56,8 %	24,0 %
12,1 %	27,5 %	55,0 %	24,0 %	78,3 %	16,0 %
14,8 %	26,0 %	92,5 %	12,0 %	89,1 %	12,5 %
18,3 %	27,0 %				
23,7 %	26,0 %				
36,3 %	25,0 %				
81,8 %	15,0 %				
87,9 %	10,0 %				

Tableau 12

ORTHOPHTALATE DIALLYLIQUE

Perbenzoate de butyle tertiaire 0,25 %

120° C		140° C		150° C	
TAUX DE CONVERSION	INSATURAT. RÉSIDUELLE	TAUX DE CONVERSION	INSATURAT. RÉSIDUELLE	TAUX DE CONVERSION	INSATURAT. RÉSIDUELLE
4,4 %	28,3 %	11,3 %	28,0 %	19,1 %	28,5 %
9,0 %	27,7 %	25,2 %	29,0 %	32,0 %	28,5 %
17,9 %	27,7 %	41,2 %	24,0 %	40,0 %	28,0 %
34,0 %	27,0 %	59,8 %	26,0 %	50,4 %	26,5 %
66,9 %	19,0 %	71,0 %	21,5 %	55,2 %	24,0 %
91,7 %	13,2 %	75,0 %	20,0 %	57,2 %	24,2 %
		77,1 %	17,5 %	60,0 %	21,0 %

Perbenzoate de butyle tertiaire 0,5 %

140° C

TAUX DE CONVERSION	INSATURATION RÉSIDUELLE	TAUX DE CONVERSION	INSATURATION RÉSIDUELLE
11,4 %	29,0 %	81,7 %	17,0 %
24,2 %	27,0 %	88,5 %	11,0 %
39,5 %	26,5 %	91,8 %	11,5 %
58,5 %	25,5 %		

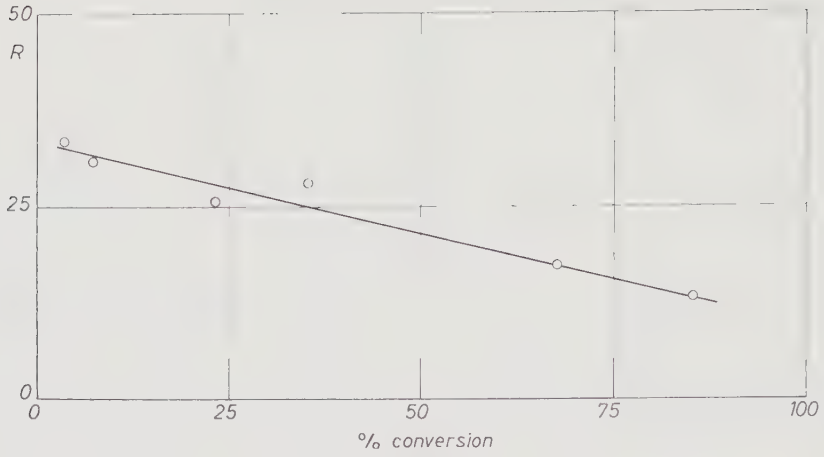


Fig. 19. — Orthophtalate diallylique 1 % Bz_2O_2 50° C

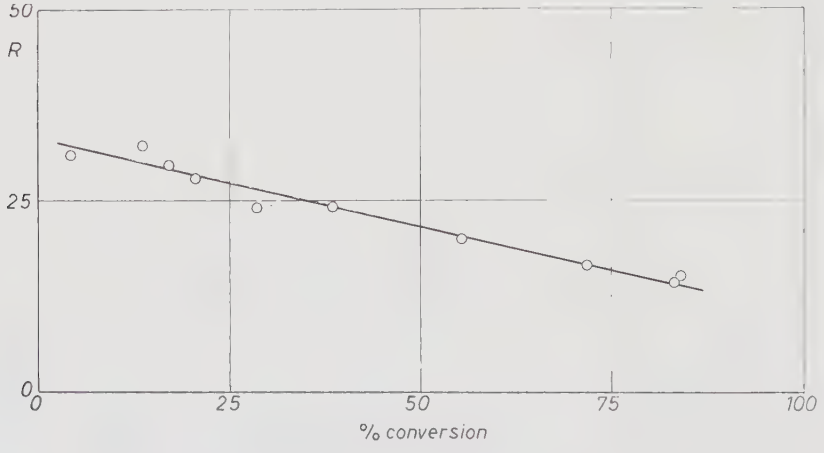


Fig. 20. — Orthophtalate diallylique 1 % Bz_2O_2 60° C

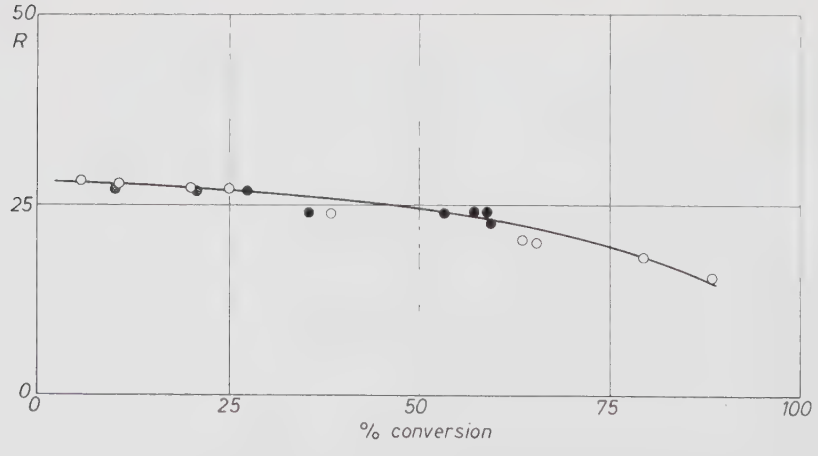


Fig. 21. — Orthophtalate diallylique 1 % Bz_2O_2

○ : 80° C; ● : 100° C

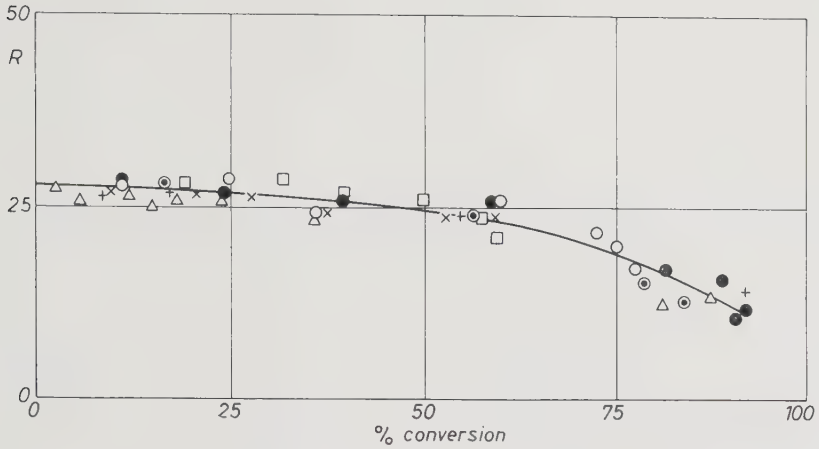


Fig. 22. — Orthophtalate diallylique

% initiateur	θ° C	
□ : 0,25	150	
: 0,25	140	Perbenzoate de butyle tertiaire
● : 0,5	140	
◉ : 1	140	
+ : 1	120	
: 1	100	
× : 1	100	Peroxyde de benzoyle

Tableau 13

ORTHOPHTALATE DIALLYLIQUE

Peroxyde de butyle tertiaire 1 %

140° C		160° C		180° C	
TAUX DE CONVERSION	INSATURAT. RÉSIDUELLE	TAUX DE CONVERSION	INSATURAT. RÉSIDUELLE	TAUX DE CONVERSION	INSATURAT. RÉSIDUELLE
6,6 %	26,5 %	6,5 %	27,0 %	37,4 %	23,8 %
15,5 %	27,5 %	26,1 %	28,0 %	64,7 %	19,0 %
24,6 %	27,5 %	31,9 %	26,5 %	79,0 %	14,5 %
31,5 %	26,0 %	44,6 %	25,0 %	78,0 %	14,5 %
45,1 %	22,5 %	51,7 %	25,5 %		
46,2 %	25,0 %	58,5 %	22,5 %		
70,8 %	15,0 %	74,0 %	17,0 %		
85,8 %	10,0 %	89,0 %	9,0 %		
92,5 %	8,5 %	88,6 %	10,5 %		
92,5 %	8,5 %				

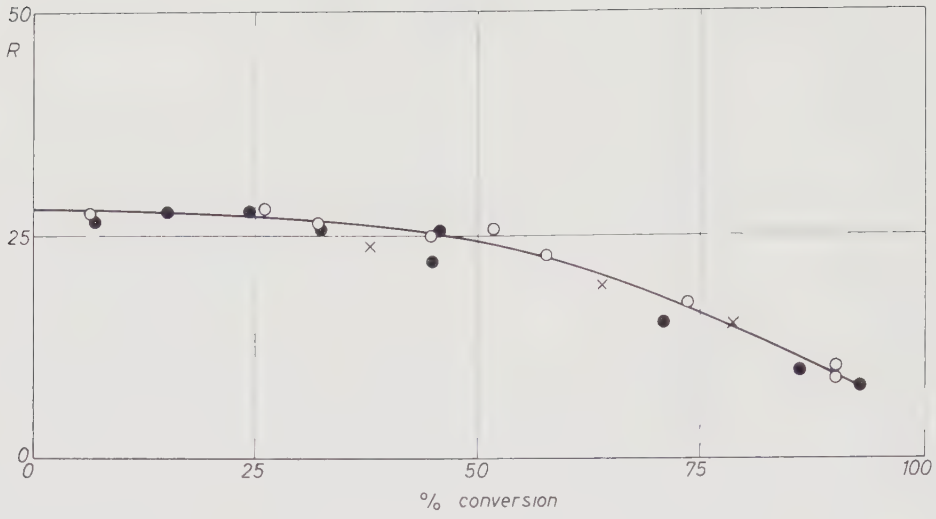


Fig. 23. — Orthophtalate diallylique

1 % Peroxyde de dibutyle tertiaire

● : 140°; ○ : 160°; × : 180°

Isophtalate et téréphtalate diallylique.

Les tableaux 14 et 15 donnent les résultats obtenus pour l'isophtalate et le téréphtalate diallyliques; ces résultats sont très voisins, aussi les valeurs obtenues pour l'insaturation résiduelle ont été portées sur un même graphique pour ces deux corps. Les

Tableau 14

ISOPHTALATE DIALLYQUE (Peroxyde de benzoyle 1 %)

80° C		100° C	
TAUX DE CONVERSION	INSATURATION RÉSIDUELLE	TAUX DE CONVERSION	INSATURATION RÉSIDUELLE
7,9 %	47,5 %	12,7 %	43,4 %
11,7 %	45,7 %	27,9 %	43,2 %
18,5 %	44,7 %	39,7 %	42,1 %
41,1 %	43,0 %	64,8 %	36,7 %
71,9 %	37,0 %	65,8 %	36,7 %
88,9 %	29,2 %	66,9 %	37,3 %
89,5 %	26,4 %		

Tableau 15

TÉRÉPHTALATE DIALLYLIQUE (Peroxyde de benzoyle 1 %)

80° C		100° C	
TAUX DE CONVERSION	INSATURATION RÉSIDUELLE	TAUX DE CONVERSION	INSATURATION RÉSIDUELLE
10,7 %	48,2 %	12,8 %	49,5 %
15,6 %	49,0 %	23,9 %	48,5 %
26,4 %	45,0 %	37,8 %	42,5 %
39,4 %	42,7 %	64,9 %	37,8 %
68,5 %	40,5 %	64,0 %	33,0 %
83,3 %	30,3 %	66,0 %	36,0 %
87,4 %	23,5 %		

températures auxquelles ont été effectuées les polymérisations sont de 80° et 100° C pour une concentration de 1 % en peroxyde de benzoyle (*fig.* 24). La courbe a une

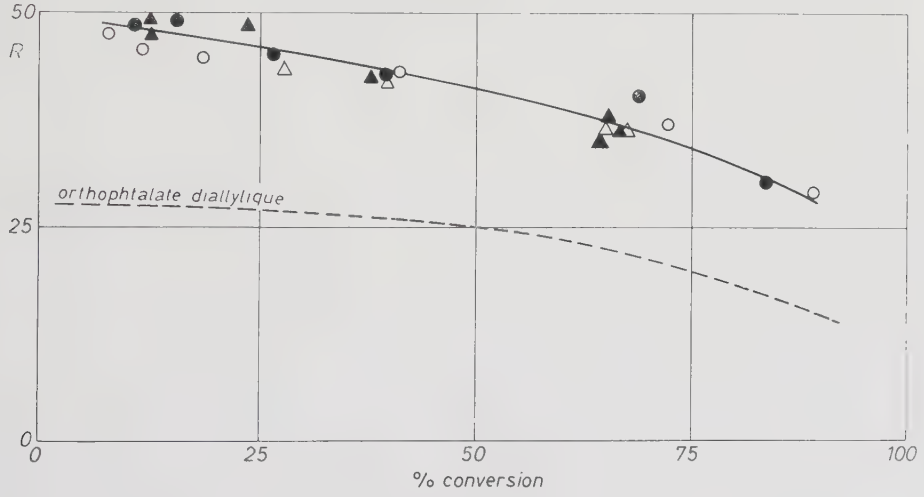


Fig. 24

○ : 80° C) Isophtalate diallylique ● : 80° C) Téréphtalate diallylique
△ : 190° C) ▲ : 100° C)

allure analogue à celles déjà tracées dans le cas des polymères de l'orthophtalate. Cependant, elle décroît beaucoup plus rapidement et l'insaturation résiduelle des polymères de faible degré de conversion est voisine de 50 %.

TROISIÈME PARTIE

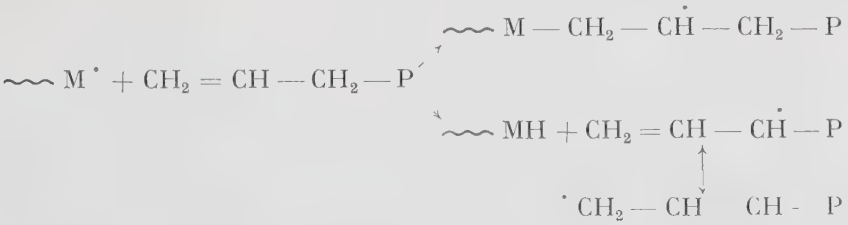
INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

COURBES DE CONVERSION

La caractérisation pondérale des polymères de l'orthophtalate diallylique, obtenus par initiation au peroxyde de benzoyle, confirme entièrement les travaux de Simpson sur cette polymérisation. L'identité des courbes de conversion, obtenues en particulier pour 80° C et 100° C, montre que le procédé d'extraction du monomère des polymères γ, par le méthanol, dans un appareil de Kumagawa, conduit aux mêmes valeurs, pour le niveau final de polymérisation, que le procédé employé par Simpson.

L'apparition du niveau final de polymérisation se fait également au cours de la polymérisation de l'isophtalate diallylique, ainsi qu'au cours de celle du téréphtalate diallylique. A 80° C il se produit pour la même valeur du taux de conversion pour les trois phtalates. Cette particularité semble donc provenir de la nature du groupement allylique, bien que, dans le cas de l'orthophtalate diallylique polymérisé à 100° C et 120° C, ce niveau final de polymérisation apparaît pour des taux de conversions légèrement inférieurs à ceux des deux autres phtalates étudiés.

Il semble que cet arrêt de la polymérisation puisse être expliqué par les réactions de polymérisation caractéristiques de tous les dérivés allyliques [23], [25] et [26]. En effet, la polymérisation de ces composés conduit à des polymères dont le degré de polymérisation des chaînes est faible et constant pour les trois phtalates diallyliques. Il est admis généralement que les réactions de transfert avec le monomère sont responsables de la petite taille de la chaîne cinétique parce qu'elles conduisent à des radicaux allyliques qui ne sont plus aptes à la propagation de la chaîne. Il y aurait compétition entre les deux réactions suivantes :



Bartlett et Altschul [24] ont appelé ce phénomène « transfert de chaîne dégradant ».

Pour les trois phtalates diallyliques, on a pu observer ce que Simpson avait déjà noté à propos de l'orthophtalate diallylique, à savoir qu'une élévation de la température abaissait la valeur du niveau final de polymérisation, en augmentant la vitesse de polymérisation elle-même. Les expériences faites avec le peroxyde de benzoyle à 80° et 100° C le montrent également pour l'isophtalate et le téréphtalate (*fig.* 5 et 6).

En changeant d'initiateur le phénomène se produit aussi. Par exemple, avec le peroxyde de dibutyle tertiaire (*fig.* 10) pour les températures de 140°, 160° et 180° C et une concentration en initiateur de 1 %, on retrouve des résultats analogues.

Par contre, avec le perbenzoate de butyle tertiaire (*fig.* 12), pour pouvoir observer le même phénomène, il faut abaisser considérablement la concentration en initiateur (0,25 %) pour pouvoir observer ce phénomène de variation du niveau final de polymérisation avec la température.

Par ce fait même, on voit qu'il est également possible de faire varier le niveau final de polymérisation avec la concentration en initiateur (*fig.* 11), une augmentation de la concentration provoquant une élévation de ce niveau. Ces résultats ont déjà été obtenus de la même manière avec le peroxyde de benzoyle à diverses concentrations.

On peut donc penser que pour un initiateur donné une élévation de température, si elle augmente la vitesse de polymérisation, favorise les réactions de transfert entre les radicaux et le monomère et, par là, l'arrêt de la polymérisation. Mais, dans tous les cas, ce phénomène est lié à la nature même de l'initiateur et par conséquent aux radicaux qu'il produit durant la polymérisation plus qu'à la température de décomposition de ces initiateurs.

Les divers auteurs s'accordent pour écrire la décomposition de peroxyde de benzoyle comme suit :

(1) $$\varnothing - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - O - O - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - \varnothing \longrightarrow {}_2\, \varnothing - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - O^{\cdot}$$

avec :

(2) $$\varnothing - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - O^{\cdot} \longrightarrow \varnothing^{\cdot} + CO_2.$$

La réaction (2) étant favorisée par une élévation de la température de polymérisation il est probable que c'est la présence de radicaux $\varnothing^{\cdot}$ qui favorise les réactions de transfert sur le monomère dans le cas de polymérisation par le peroxyde de benzoyle.

Dans le cas de peroxyde de dibutyle tertiaire, on admet que la réaction de décomposition de ce peroxyde se produit suivant le schéma :

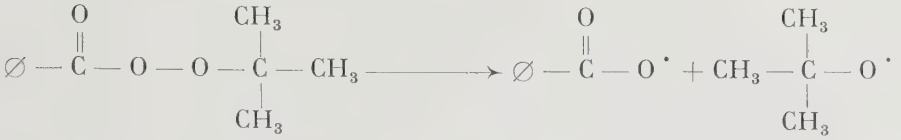
$$CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - O - O - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - CH_3 \longrightarrow {}_2\, CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - O^{\cdot}$$

La réaction qui a lieu sans autres décompositions induites peut cependant se compliquer du fait de la présence d'un hydrogène méthylénique très mobile sur les dérivés allyliques et une nouvelle réaction pourrait avoir lieu :

$$CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - O^{\cdot} + HR \longrightarrow CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - OH + R^{\cdot}$$

Cette réaction étant favorisée par une élévation de température.

Il est beaucoup plus difficile d'expliquer le comportement du perbenzoate de butyle tertiaire au cours de la polymérisation. La décomposition de ce perester devrait donner naissance à des radicaux benzoates d'une part et butyles tertiaires d'autre part.



Il est probable que les réactions de décomposition induite du radical benzoate et du radical butyle tertiaire sont faibles devant les réactions d'initiation des chaînes, ce qui conduit à une polymérisation totale du phtalate, pour une concentration de 1 % de ce perester.

INSATURATION RÉSIDUELLE

Si la polymérisation des trois phtalates diallyliques ne semble pas être perturbée par les positions des différents groupements allyliques, par contre il n'en est pas de même pour la structure des polymères obtenus.

Par le dosage suivant la méthode de Wijs employé par Simpson, on a vu qu'il n'est pas possible d'atteindre des polymères ayant des taux de conversion supérieurs à 25 %. La *figure* 24, qui montre les variations d'insaturation résiduelle en fonction du taux de conversion pour les polymères des trois phtalates, fait apparaître une différence fondamentale entre, d'une part, la structure de l'isophtalate et du téréphtalate et, d'autre part, celle de l'orthophtalate diallylique.

Pour calculer le nombre de cycles formés au cours de la polymérisation, Simpson a recours à la méthode suivante :

En appelant N le DP de la chaîne,

n le nombre de chaînes,

x l'insaturation résiduelle des polymères,

$\frac{R}{n}$ le nombre moyen de cycles dans la chaîne,

le rapport $\frac{R}{n}$ a pour valeur :

$$\frac{R}{n} = \frac{N\,(1 - 2\,x)}{2\,(1 - x)} - 1 + \frac{1}{n}.$$

Le calcul du nombre de cycles est donc lié à la mesure du DP de la chaîne et de l'insaturation résiduelle.

Pour obtenir la valeur de N, Simpson est obligé de recourir tout d'abord à une saponification des polymères suivie d'une acétylation pour obtenir des chaînes linéaires dont la viscosité conduit à la masse moléculaire suivant la formule de Staudinger :

$$[\eta]_{lim} = K m \times M.$$

De cette manière, Simpson trouve qu'à la température de 80° C, un polymère ayant un taux de conversion de 6,7 % comprend des chaînes contenant en moyenne 13,6 unités de phtalate diallylique dont 5,8 ont réagi doublement, ce qui correspond à une proportion de 42,5 % de monomère ayant donné des cycles.

Si l'on admet dans le cas du dosage par infrarouge que la continuité de la variation de l'insaturation résiduelle en fonction du taux de conversion autorise à extrapoler au zéro, c'est-à-dire à la formation de la toute première chaîne théorique, non ramifiée, on constate que l'insaturation résiduelle de cette chaîne serait de 29 % pour un polymère obtenu à 80° C avec l'orthophtalate diallylique alors que, si cette extrapolation est faite pour l'isophtalate et le téréphtalate diallyliques, cette insaturation résiduelle de la première chaîne est de 50 %.

Cette différence d'insaturation résiduelle au départ montre bien que l'orthophtalate contient 21 % de doubles liaisons ayant réagi en plus, ce qui donne par rapport au polymère $\frac{21 \times 100}{50} = 42$ % de réactions intramoléculaires dans la chaîne.

La polymérisation à partir de 80° semble se faire toujours de la même manière en ce qui concerne l'orthophtalate diallylique.

Un abaissement de la température de polymérisation paraît cependant augmenter la valeur de l'insaturation résiduelle. Mais cette augmentation quoique sensible n'en est pas moins faible.

Au début de la polymérisation, la formation des cycles serait diminuée par un abaissement de la température. Le tableau suivant donne les résultats obtenus à 50°, 60° et aux températures égales ou supérieures à 80° C.

θ	50° C	60° C	≧ 80° C
Insaturation résiduelle	33,5 %	32,5 %	29 %
Cycles	33 %	35 %	42 %

L'influence de la température est donc faible. Il convient de signaler ici qu'un échantillon d'orthophtalate diallylique mis à polymériser à la température de 18° C pendant six mois en présence de 2 % de peroxyde de benzoyle, a donné un très faible taux de conversion (environ 3 %) et le polymère obtenu avait une insaturation résiduelle de 35 %.

D'autres renseignements peuvent être fournis par les courbes et, en particulier, il est possible de se faire une idée de la réticulation des polymères. Simpson a envisagé deux types principaux de réticulation dans le cas des monomères difonctionnels :

a) la réticulation simple, qui conduit au « polymère idéal » dans lequel le nombre de réticulations est minimal, c'est-à-dire égal au nombre de chaînes moins un;

b) la réticulation multiple qui conduit à un polymère dans lequel deux chaînes sont reliées entre elles par plusieurs réticulations.

Unité monomère d'isophtalate et de téréphtalate

Unité monomère d'orthophtalate

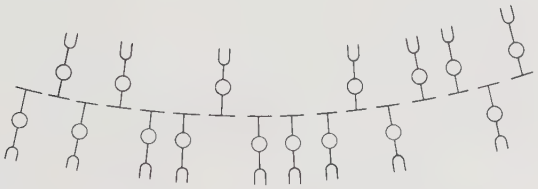
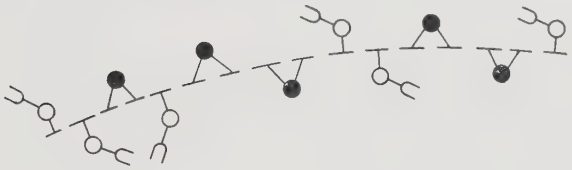
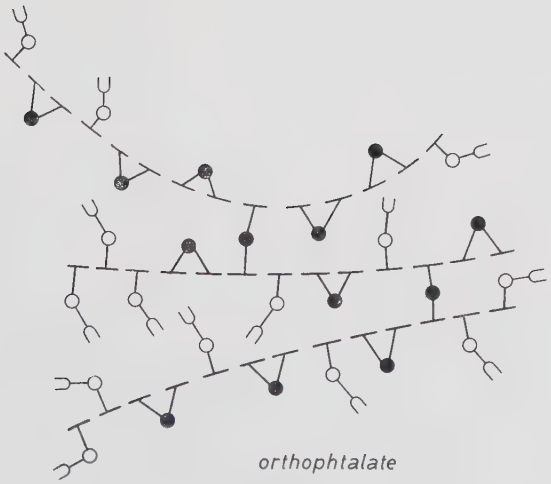


Fig. 25. — Première chaîne théorique d'isophtalate et de téréphtalate



Cycle

Fig. 26. — Première chaîne théorique d'orthophtalate



orthophtalate

Fig. 27. — Réticulation simple

Ces deux types de réticulation peuvent se distinguer en étudiant la variation du taux d'insaturation résiduelle du polymère en fonction du taux de conversion.

Dans le cas de la réticulation simple, il y a une faible consommation en doubles liaisons sur le polymère, c'est donc le cas de la plupart des polymères obtenus à partir

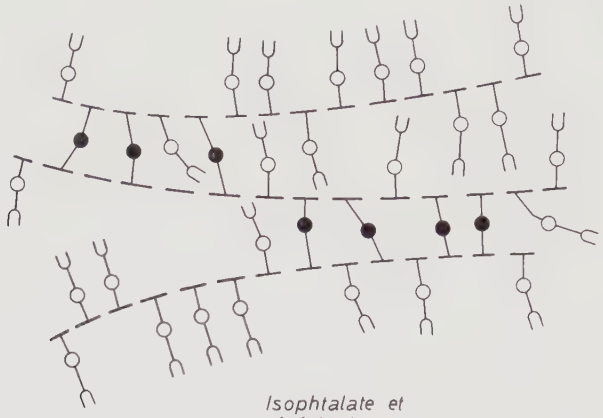


Fig. 28. — Réticulations multiples

de l'orthophtalate diallylique aux températures égales ou supérieures à 80° C. Le début des courbes s'incline très lentement pendant au moins la moitié de la polymérisation, ce n'est que vers la fin qu'il y a accélération de la consommation en doubles liaisons et donc formation de liaisons multiples.

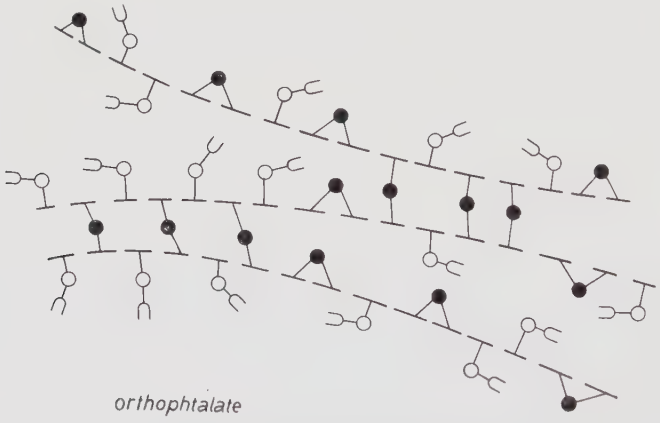


Fig. 29. — Réticulations multiples

Pour l'isophtalate et le téréphtalate, l'origine de la courbe se situe à 50 % d'insaturation résiduelle, résultat obtenu par extrapolation, mais la décroissance de cette courbe est immédiate, ce qui implique la formation de réticulations multiples, ou tout au moins au début, de ramifications sur certaines chaînes puisque le polymère est soluble dans son monomère jusqu'à un taux de conversion égal à 25 %. On peut donc penser que les polymères obtenus à partir de ces deux corps ne forment pas de réticulations simples.

Le cas des polymères orthophtaliques dont les températures de polymérisation sont de 60° C et 50° C est légèrement différent. Le nombre de cycles créés à l'origine paraît en effet être moindre, ce qui a pour effet de laisser sur les chaînes de ces polymères un plus grand nombre de doubles liaisons n'ayant pas réagi. De plus, l'allure linéaire et la pente des droites représentatives de la variation d'insaturation résiduelle portent à croire que, pour ces températures, il y a ramification puis formation de doubles liaisons multiples comme dans le cas des polymères de l'isophtalate et du téréphtalate diallyliques, mais ce phénomène reste de faible intensité.

Les *figures* 25, 26, 27, 28 et 29 illustrent le genre de chaînes et de polymères obtenus au cours des différentes polymérisations :

1° au début de la polymérisation, il y a formation des premières chaînes ayant une insaturation résiduelle de 50 % dans le cas de l'isophtalate;

2° au cours de la polymérisation, il y a formation de réticulations multiples pour l'isophtalate et le téréphtalate.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats montre que la spectrophotométrie infrarouge permet d'obtenir beaucoup plus qu'une simple identification qualitative des polymères.

Dans le cas où les conditions expérimentales conduisent à des macromolécules pour lesquelles il apparaît ou disparaît un groupement, fonctionnel au cours de la polymérisation, les spectres infrarouges fournissent alors des renseignements très précieux sur la structure moléculaire de ces corps.

Pour les polymères réticulés, tridimensionnels, insolubles et infusibles, le dosage direct des groupements fonctionnels est pratiquement impossible par voie chimique.

Les méthodes de saponification ou d'hydrolyse utilisées pour solubiliser des fragments du polymère introduisent souvent des incertitudes et des erreurs dues à la dégradation non contrôlée de celui-ci. De tels inconvénients n'existent pas dans l'analyse par spectrophotométrie infrarouge qui permet d'examiner ces polymères sans aucune modification de leur structure.

Dans le cas des phtalates diallyliques, il a été possible de confronter les méthodes de dosage chimique et infrarouge pour les polymères solubles.

Il résulte de cette confrontation que les deux méthodes sont en bon accord.

Cependant, la précision des dosages de l'insaturation résiduelle n'est pas suffisamment grande pour pouvoir tirer une loi à partir de ces résultats obtenus uniquement avec les polymères solubles.

Il a été ainsi possible de confirmer la structure moléculaire proposée par Simpson et la plus grande précision de la méthode a permis de montrer les grandes différences existant entre les polymères de l'orthophtalate diallylique, d'une part, et ceux de l'isophtalate et du téréphtalate diallyliques, d'autre part.

BIBLIOGRAPHIE

[1] W. Simpson. — *Polymerisation of allyl esters.* J. Soc. Chem. Ind., 65, p. 107 (1946).

[2] W. Simpson, T. Holt et R. Zetie. — *The structure of Branched polymers of diallyl phtalate.* Journal of Polymer Science, vol. X, n° 5, pp. 489-498 (1953).

[3] W. Simpson et T. Holt. — *Gelation in addition polymerisation.* Journal of Polymer Science, vol. XVIII, pp. 335-349 (1955).

[4] T. Holt et W. Simpson. — *Observations on intramolecular reactions in addition polymerisations systems.* Proceedings of the Royal Society, A 6B, 238, n° 1213, pp. 157-174 (1956).

[5] R. N. Haward. — *Polymerisation of diallyl phtalate.* Journal of Polymer Science, vol. XIV, pp. 535-545 (1954).

[6] R. A. Spurr, B. M. Hanking et J. W. Rowen. — *The polymerisation of diallyl phtalate, an investigation by infrared spectroscopy.* Journal of Polymer Science, vol. XXXVII, pp. 431-440 (1959).

[7] K. F. Luft et H. Maillet. — *Principe d'un nouveau spectrophotomètre infrarouge.* Revue d'Optique, t. 33, n° 12, pp. 644-652 (1954).

[8] K. F. Luft et H. Maillet. — *Principes de construction et réalisation d'un nouveau spectrophotomètre infrarouge.* La Recherche Aéronautique, n° 38, pp. 43-51 (mars-avril 1954).

[9] A. Girard. — *Récepteur pneumatique de rayonnement.* Fifth Meeting and Conference of the International Commission for Optics in Stockholm (24 août 1959).

[10] M. M. Stimson et M. J. O'Donnell. — *The infrared and ultraviolet absorption spectra of Cytosine and Isocytosine in the solid state.* Journal of the American Chemical Society, 74, pp. 1805-1808 (avril 1952).

[11] J. J. Kirkland. — *Quantitative application of potassium bromide disk technique in infrared spectroscopy.* Analytical Chemistry, vol. 27, n° 10, pp. 1537-1541 (octobre 1955).

[12] C.I.R. — *Centre infrarouge fonctionnant au sein du Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques.* 1, rue Gaston-Boissier, Paris-15e.

[13] J. Lecomte. — *Spectroscopie dans l'infrarouge.* Handbuch der Physik, édité par S. Flügge, vol. XXVI, Licht und Materie II, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1958).

[14] L. J. Bellamy. — *The infra-red spectra of complex molecules.* Methuen and Co. Ltd., Londres.

[15] R. Norman Jones et C. Sandorfy. — *The application of infrared and Raman spectrometry to the elucidation of molecular structure.* Technique of organic chemistry, vol. IX, chap. IV, Interscience Publishers, Inc., New York (1956).

[16] G. F. Lothian. — *Absorption spectrophotometry.* Hilger and Watts Ltd., Londres.

[17] C. Garrigou-Lagrange, J. M. Lebas et M. L. Josien. — *Étude comparée des spectres de vibration des dérivés paradisubstitués du benzène. Région 670-1 600 cm*$^{-1}$. Spectrochimica Acta (G.-B.), 12, n° 4, pp. 405-420 (1958).

[18] M. L. Josien et J. M. Lebas. — *Contribution à l'étude des dérivés monosubstitués du benzène par spectroscopie infrarouge.* Bulletin de la Société Chimique, n° 1, pp. 53-64 (janvier 1956).

[19] Sheppard et Simpson. — *Quart Revs.* (London), 6, 1 (1952).

[20] Fox et Martin. — *Proceedings of the Royal Society*, A 175, p. 208 (1940).

[21] Boyd et Roach. — *Industrial and Engineering Chemistry*, Anal. Ed., p. 1947 (1958).

[22] J. Mitchell. — *Organic analysis.* Vol. 3, p. 219, Interscience Publishers, New York.

[23] C. Walling. — *Press radicals in solution.* John Wiley and Sons, New York.

[24] P. D. Bartlett et R. Altshul. — *Journal of American Chemical Society*, 71, p. 497 (1949).

[25] R. Laible. — *Allyl polymerisation.* Chemical Review, pp. 807-843 (janvier 1958).

[26] Norman G. Gaylord. — *Allyl polymerisation.* IV — *Effective chain transfer in polymerisation of allylic monomers.* Journal of Polymer Science, vol. XXII, pp. 71-78 (1956).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

APPLICATIONS DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE A L'ÉTUDE DES HAUTS POLYMÈRES

Vu et approuvé :

Paris, le 22 avril 1962.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

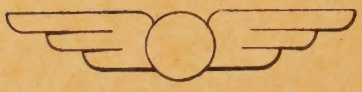
Jean ROCHE.

SEDOCAR

IMPRIMERIE

100360 - Imprimerie du SEDOCAR, 4, avenue de la Porte-d'Issy, Paris-XV^{e}

SEDOCAR



IMPRIMERIE